

وزارت صحت عامه

انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر

دیپارتمنت فارمسی

کیمیای عمومی

نویسند:

پوهنوال محمد یوسف جویان

۱۳۹٤

وزارت صحت عامه
انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر
دیپارتمنت فارمسی

کیمیای عمومی

نویسنده: پوهنوال محمد یوسف جویان

۱۳۹۴

جویان، محمد یوسف، ۱۳۹۴
کیمیای عمومی، نویسنده: پوهنوال محمد یوسف جویان، کابل: انتشارات عازم
چاپ اول: ۱۳۹۴

کیمیای عمومی

نویسنده:
پوهنوال محمد یوسف جویان
مشاوران تخنیکی:
محمد ظفر عمری و احمد نجیب راشد
ویراستار:
داکتر اجمل عازم

ناشر:
مطبعه و انتشارات عازم
تیراژ:
۵۰۰ جلد
چاپ اول:
۱۳۹۴


بسم الله الرحمن الرحيم

پیام وزارت صحت عامه

وزارت صحت عامه مسرت دارد که برنامۀ تجدید نصاب تحصیلی دیپارتمنت فارمسی انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر به پایۀ اکمال رسیده و نصاب درسی می‌تواند نیازمندی‌های آموزشی برای محصلان این رشته را جهت عرضۀ خدمات بهتر برای مردم نیازمند کشور فراهم سازد.

بدون شک رفاه، توسعه و پیشرفت یک جامعه مستلزم صحت بهتر افراد آن است، حفظ و ارتقای صحت افراد نیز به نوبۀ خود نیازمند تنظیم و مدیریت مؤثر سیستم‌های عرضۀ خدمات صحی و رعایت اصول و معیارات اساسی در جریان این خدمات می‌باشد. در واقع خدمات صحی معیاری که متضمن تحقق استفادۀ معقول ادویه و حصول اطمینان از کیفیت، مؤثریت و مصئونیت دواها و تدارک، توزیع و کاربرد آنها با رعایت شرایط و ضوابط معین می‌باشد، نمی‌تواند بدون مسؤولین و کارمندان شایسته فراهم گردد. با توجه به اینکه فارمسی یک رکن عمدۀ نظام صحت و دوا یک فکتور اساسی سیستم‌های عرضۀ خدمات صحی را تشکیل می‌دهد، می‌توان به اهمیت موجودیت افراد دارای دانش و مهارت لازم مسلکی در زنجیرۀ عرضۀ خدمات دوایی پی برد.

البته این اهمیت هم از نظر کمیت و هم از نظر کیفیت قابل عطف می‌باشد. چنانچه نهادهای تحصیلات عالی فارمسی در کشور محدود بوده و تعداد فارغان آنها نمی‌تواند جوابگوی همه نیازمندی‌های کشور از نظر منابع بشری فارمسی باشد، از اینرو لازم است مؤسسات آموزشی نیمه عالی این رشته نیز از توجه به دور نمانند. خوشبختانه نقش مؤثر سکتور خصوصی در جهت تحت پوشش قرار دادن نیازمندی‌های کشور از نظر افراد مسلکی فارمسی رو به گسترش بوده، ولی اطمینان از کیفیت آموزشی این همه فارغان از اهمیت خاص برخوردار است، که بایست مورد توجه جدی قرار گیرد.

نصاب تحصیلی قبلی با نظرداشت تحولات و پیشرفت‌های گسترده که جهان و منطقه شاهد آن است نمیتوانست نیازهای بالقوه کنونی جامعه را مرفوع سازد و لازم است همگام با دگرگونی‌ها، ابزار و دانش اهل مسلک‌های مرتبط به صحت نیز تجدید گردیده و نیازهای جدید را هدف قرار دهد تا کیفیت خدمات ارتقأ یابد و مشتری نظام صحت ما به هدف اصلی خود که همانا اعاده و بهبود صحتش است، دست یافته و از این نظام ابراز رضایت نماید.

با توجه به موارد مذکور، انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر با یک ابتکار و تصمیم بجا و بموقع دست به کار شده و با تجدید نصاب تحصیلی بخش فارمسی آن انستیتوت در هماهنگی با نصاب تحصیلی پوهنځی فارمسی پوهنتون کابل مسؤولیت خود را ایفا نموده است که وزارت صحت عامه این مؤفقیت را به رهبری و مسؤولین انستیتوت مذکور تبریک گفته و برایشان مؤفقیت‌های بیشتر را آرزو می‌کند.

این تجدید نصاب در یک پروسۀ منظم و معیاری توسط یک کمیتۀ تخنیکی و تخصصی مؤظف مشمول اشخاص نخبه و صاحب نظر از نهادهای اکادمیک و اجرایی ذیربط صورت گرفته و کمیتۀ مذکور نیز مسؤولیت خود را به بهترین وجه لازم به انجام رسانیده و رسالت خود را در قبال کشور و مردم ایفأ نمود که وزارت صحت عامه به آن ارج گذاشته و از اعضای محترم کمیتۀ مؤظف و تمام اشخاصی که به نحوی در این پروسه ملی سهم داشته اند، صمیمانه سپاسگذاری می‌نماید.

همچنان جا دارد از پوهنځی فارمسی، پوهنتون کابل بخاطر کمک‌های تخنیکی ایشان و از پروژۀ محترم تقویت سیستم‌های فارمسی (SPS) که توسط مؤسسۀ علوم اداره برای صحت (MSH) و با تمویل ادارۀ انکشاف بین‌المللی ایالات متحدۀ امریکا (USAID) تطبیق می‌گردد، بخاطر انجام کمک‌های مالی و تخنیکی بی‌شایبه از آغاز تا ختم پروسۀ تجدید نصاب متذکره، ابراز سپاس نمایم.

با احترام

دوکتور فیروزالدین فیروز

وزیر صحت عامه

اظهار سپاس

حمد و سپاس خداوند (ج) را که ما را توفیق بخشید تا مسؤولیت بزرگ را که در تهیه مواد آموزشی برای آینده‌سازان مسلک فارمسی داریم با مؤفقیت و توأم با دست‌آوردهای بزرگ به پایه اکمال برسانیم. اینک به نماینده‌گی از ریاست انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر خورسندم که مجموعه علمی کریکولم، شامل ۲۱ عنوان کتاب درسی برای رشته فارمسی این انستیتوت و انستیتوت‌های خصوصی را تقدیم شما می‌نمایم. این کوریکولم تحول عظیم و اسناد مهم در انکشاف خدمات صحی دوایی در کشور به شمار می‌آید. با در نظر داشت اهداف تجدید نصاب تحصیلی مسلک فارمسی برای تدوین این آثار با ارزش فعالیت‌های عمده چون ایجاد گروپ کاری، تدویر ورکشاپ‌های نیاز سنجی و معرفی نصاب، حدوداً ۴۰ مجالس گروپ کاری، عقد قرار داد برای تحریر هر کتاب با نویسنده‌های مجرب از پوهنتون کابل و انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر، ارزیابی و تصحیح کتاب‌ها به وسیله گروپ کاری برای تحقق اهداف کوریکولم جدید، نهایی سازی بسته‌های آموزشی شامل رهنمود برای استاد، رهنمود برای کارهای عملی و اصل کتاب، استفاده از جدیدترین منابع و مآخذ برای تدوین این کتب از فعالیت‌های اساسی و درخور توجه این انستیتوت و همکاران ما به شمار می‌آید که مطابق پلان مطروحه مؤفقانه تطبیق گردیده است.

اینجانب به نماینده‌گی از انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر می‌خواهم از همکاری‌های تمویل کننده‌گان پروگرام فوق، اداره انکشاف بین‌المللی ایالات متحده (USAID)، پروژه تقویت سیستم فارمسی (SPS) که در فراهم نمودن هزینه مالی و تخنیکی برای پروسه مذکور و ارایه مشورت‌ها و فیدبک‌های گرانبها که در جریان تطبیق پروژه با ما داشتند، اظهار سپاس و قدردانی نمایم.

همچنان جا دارد که از حمایت وزارت های محترم صحت عامه و تحصیلات عالی، پوهنتون محترم کابل بخصوص رهبری و استادان پوهنحی فارمسی ریاست عمومی امور فارمسی، پوهنتون طبی کابل، استادان دیپارتمنت‌های انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر، اتحادیه انستیتوت‌های علوم صحی خصوصی و اتحادیه سراسری فارمسستان افغانستان که نماینده‌های ایشان در مهیا ساختن زمینه‌های مناسب کاری از طریق هم‌آهنگی و مشوره‌های نیک سهم‌گیری فعال در ورکشاپ‌ها و گروپ‌های کاری این پروسه را حمایت و همکاری نموده اند، اظهار سپاس نمایم.

بدیهی است که تطبیق این برنامه بدون اداره مؤثر، همکاری صادقانه تخنیکی، فداکاری، تعهد و سعی و تلاش مخلصانه مؤسسه همکار SPS که در تمام موارد ذکر شده با ما در تهیه، تدوین و ترتیب این کریکولم و مواد درسی آن سهیم بودند، ممکن نبود، خاصتاً از توجه محترم محمد ظفر عمری رئیس پروژه و زحمات محترم احمد نجیب راشد مشاور تجدید کوریکولم آن مؤسسه سپاسگذاری نمایم.

یقیناً تهیه و ترتیب این نصاب در نتیجه مساعی همه جانبه تیم فوق صورت گرفته است، که لازم است بار دیگر از ایشان و ادارات محترم مربوطه اظهار امتنان و قدردانی نموده و از خداوند (ج) مؤفقیت مزید را برای ایشان خواهانم.

با احترام

دوکتور کیمیا عزیزی

رئیس انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر

اعضای گروپ کاری:

۱) پوهاند محمد نسیم صدیقی رییس پوهنځی فارمسی
۲) دوکتور کیمیا عزیزی رییس انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر
۳) محمد ظفر عمری رییس پروژۀ MSH/SPS
۴) پوهنمل آقا محمد ژکفر معاون پوهنځی فارمسی
۵) دوکتور سیدعرب شاه عرب شاهی رییس اتحادیه انستیتوت‌های علوم صحی خصوصی افغانستان
۶) فارمسست عبدالخلیل خاکزاد رییس انستیتوت فارمسی ابن سینا
۷) محمد داوود معصومی آمر دیپارتمنت فارمسی انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر
۸) احمد نجیب راشد مشاور تجدید کوریکولم، پروژۀ MSH/SPS

اعضای همکار:

۱) پوهنمل محمد شفیق مشال استاد پوهنځی فارمسی
۲) احمد جاوید احسان مسؤول خدمات فارمسی پروژۀ MSH/SPS
۳) دوکتور عبدالستار جبارزی معاون علمی انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر
۴) دوکتور صنیع الله زلمی استاد پوهنتون طبی کابل
۵) عبدالظاهر صدیقی مشاور پروژۀ MSH/SPS
۶) فارمسست مریم فهیم استاد انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر
۷) دوکتور ذبیح الله مومند مدیر عمومی محصلان انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر
۸) دوکتور ذبیح الله غوثی آفیسر منابع بشری پروژۀ MSH/SPS
۹) تانا ولیجی مشاور پروژۀ MSH/SPS
۱۰) عبدالطیف فقیری مسؤول اداری MSH/SPS

پیشگفتار

مسرت داریم، که کتاب درسی هذا به همت اساتید محترم پوهنتون کابل، پوهنحی فارمسی و دیپارتمنت فارمسی انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر اقبال چاپ یافت.

مواد درسی رُکن مهم یک نصاب تحصیلی را تشکیل داده و به کمک آن دانش‌ها، مهارت‌ها و تغییرات ذهنی و سلوکی به مستفید شونده‌گان برنامه تحصیلی انتقال داده می‌شود. کتاب هذا در تطابق با کوریکولم جدید دیپارتمنت فارمسی انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر به رشته تحریر درآمده است. در کتاب هذا تمام اصول مروج کتاب نویسی مراعات گردیده و مشکل دیپارتمنت فارمسی را از نگاه کمبود کتُب و مواد درسی مرفوع خواهد ساخت.

کتاب هذا با در نظرداشت سویه تحصیلی مستفید شونده‌گان (معاون فارمسست- چهارده پاس مسلکی) تحریر گردیده و جهت تدریس برای دیپارتمنت فارمسی انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر در سطح مرکز و ولایت و تمام انستیتوت‌های علوم صحی خصوصی تهیه گردیده است.

گروپ کاری تجدید کوریکولم دیپارتمنت فارمسی انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر زحمات نویسنده‌گان محترم را در تحریر کتاب هذا با دیده قدر نگریسته و مؤفقیت‌های هرچه بیشتر شان را در راه خدمت به اولاد وطن از بارگاه ایزد منان خواهان است.

با احترام

گروپ کاری تجدید کوریکولم دیپارتمنت فارمسی
انستیتوت علوم صحی پوهاند غضنفر

فهرست مندرجات

عنوان صفحه

فصل چهارم: سیستم پریودیک عناصر ۳۹

فصل پنجم: قوانین کیمیاوی

فصل اول
کیمیا

اهداف آموزشی

- شناخت کیمیا به حیث یکی از شاخه‌های علوم ساینسی
- تعریف کامل علم کیمیا
- رول کیمیا در صنعت، زراعت، طبابت، فارمسی
- ارتباط علم کیمیا با علوم دیگر

۱، ۱. تعریف کیمیا

به صورت کل علوم (ساینس) را به دو شاخه تقسیم نموده اند: علوم اجتماعی و علوم طبیعی.

علوم طبیعی علومی را می‌نامند که حوادث طبیعی و پدیده‌هایی که در طبیعت رخ می‌دهد، تحت مطالعه و بررسی قرار می‌دهد. تحقیقات علمی زمانی مؤفقانه انجام می‌شوند که از جمله پدیده‌های متعدد طبیعی به یک تعداد محدود آن توجه مبذول گردد. از جانب دیگر فراگیری تمام علوم راجع به طبیعت صرف برای یک فرد یک امر بسا مشکل بوده و در عین زمان تجمع بی‌شمار مشاهدات در هر ساحه دانش و توضیح آنها با به کاربرد میتودهای مختلف، ایجاب اختصاصی شدن عمیق علوم را می‌نماید.

در حال حاضر سه علم اساسی در رابطه به طبیعت و مطالعه آن وجود دارد- فیزیک، کیمیا و بیولوژی. هر کدام از این علوم مسیر طولانی انکشاف خویش را پیموده است. فیزیک ساختمان مواد و اشکال مختلف حرکت مواد را (اشکال مختلف انرژی) و تغییرات آنها را مورد مطالعه قرار می‌دهد. اشکال مختلف حرکات که در فیزیک مورد مطالعه قرار می‌گیرد عبارت از حرکت میخانیکی، حرارتی، الکترو مقناطیسی و غیره می‌باشد که حرکات مذکور معادل به حرکاتی است که در علوم دیگر مانند بیولوژی و کیمیا مطالعه می‌شود.

کیمیا نیز ساختمان مواد را مطالعه می‌کند، ولی در این‌صورت توجه زیاد به خواص مشخص تعداد بی‌نهایت مواد موجود مبذول می‌گردد. کیمیا خواص مواد و تغییرات متقابل آنها را مطالعه می‌نماید. بیولوژی هم مطالعه ماده زنده را به دوش دارد.

۱، ۲. ارتباط کیمیا با علوم دیگر

تمام علوم با همدیگر در ارتباط تنگاتنگ قرار دارند، زیرا علوم هر کدام واقیعت‌های ماحول ما را از جوانب و زوایای مختلف مطالعه می‌نماید. ارتباط بین علوم مذکور یک امر بسیار مهم بوده و رول فوق‌العاده را بازی می‌کند. طور مثال برای تعیین انحلالیت یک ماده به وسایل فیزیکی از قبیل منبع حرارت، ترمامیتر و غیره ضرورت احساس می‌شود که این خود باعث تأمین روابط بین کیمیا و فیزیک شده و از همین باعث شاخه از علم کیمیا به نام کیمیای فیزیکی ایجاد گردیده است. به همین ترتیب در بیولوژی نیز میتودهای فیزیکی و کیمیاوی به کار می‌رود که به همین دلیل مضامینی به نام‌های بیوشیمی و بیوفیزیک ایجاد گردیده است. در بیوشیمی پدیده‌های کیمیاوی مورد مطالعه قرار می‌گیرند که به اشتراک ماده زنده صورت می‌گیرد.

باید گفت که مرز مشخص بین این سه بخش از علوم اساسی راجع به طبیعت وجود داشته نمی‌تواند. کیمیا یکی از عرصه‌های مهم و اساسی علوم طبیعی به شمار رفته و علمیست که خواص، ساختمان و تغییرات و تبدلات دایمی مواد را مورد مطالعه قرار می‌دهد.

۱، ۳. موضوع علم کیمیا

موضوع علم کیمیا را عناصر و مرکبات کیمیاوی و نیز قانونمندی‌هایی را که تعاملات مختلف کیمیاوی به اساس آنها انجام می‌شوند، تشکیل می‌دهند.

از آنجایی که تعاملات کیمیاوی عبارت از پروسه به دست آمدن مواد مغلق از مواد ساده، تغییر مواد مغلق به مواد مغلق دیگر و بلاخره تجزیه مواد مغلق به ساده می‌باشد، علم کیمیا همین پروسه‌ها را هم در مقیاس کوچک و هم در مقیاس بزرگ مورد مطالعه قرار می‌دهد.

کیمیای معاصر بخش وسیع علوم طبیعی را تشکیل داده که بسیاری از شاخه‌های آن مضامین مستقل و در عین زمان مرتبط با همدیگر را تشکیل می‌دهند. با در نظرداشت خصوصیات مواد مورد مطالعه کیمیا را به بخش‌های غیر عضوی و عضوی تقسیمات نموده اند. در عین زمان توضیح ماهیت پدیده‌های کیمیاوی و تثبیت قانونمندی آنها با در نظرداشت پرنسیپ و میتودهای فیزیکی را کیمیای فیزیکی تحت مطالعه قرار می‌دهد که کیمیای کوانت، الکتروشیمی، ترمودینامیک و کنیتیک کیمیاوی نیز در آن شامل می‌گردد. به همین ترتیب بخش‌های مستقل دیگر کیمیا را کیمیای تحلیلی و کلوییدی تشکیل می‌دهد.

اساسات تکنالوژیکی تولیدات صنعتی معاصر را کیمیای صنعتی (تکنالوژی کیمیاوی) مورد مطالعه قرار می‌دهد. این بخش علم کیمیا میتودهای اقتصادی و وسایل پروسس نمودن مواد طبیعی آماده و همچنان به دست آوردن مصنوعی محصولات کیمیاوی را که در محیط ماحول موجود نمی‌باشد، مطالعه می‌نماید.

از علم کیمیا در سایر عرصه‌های دیگر از قبیل زراعت، طبابت، دواسازی، صنعت، معدن‌شناسی، هواشناسی و غیره استفاده به عمل می‌آید که بنابر همین امر تلفیق کیمیا با علوم طبیعی دیگر باعث به وجود

آمدن عرصه‌های اختصاصی چون بیوشیمی، فارمسشیمی، جیوشیمی، رادیوشیمی، فوتوشیمی، اگروشیمی، هایدروشیمی و غیره می‌شود.

با وجود آنکه علمای مختلف تعریفات مختلفی را برای کیمیا داده اند، ولی با آنهم تعریف کامل و جامع آن قرار ذیل می‌باشد: کیمیا علمیست که خواص، ساختمان، استحصال، محل پیدایش، موارد استعمال و تغییرات یک ماده را به ماده دیگر مطالعه می‌نماید.

کیمیا تقریباً ۲۰۰۰ سال قبل به حیث یک علم مستقل عرض اندام نمود که در حال حاضر حضور کیمیا تقریباً در تمام عرصه‌های صنایع، تخنیک، زراعت، طبابت، معدن‌شناسی و غیره یک امر لازمی پنداشته می‌شود.

داشتن صنایع کیمیاوی برای پیشرفت جوامع بشری نه تنها یک ضرورت مبرم به شمار می‌رود، بلکه عدم موجودیت صنایع مذکور مانع پیشرفت‌ها در عرصه‌های مختلف حیاتی می‌گردد.

یکی از عرصه‌های جدید کیمیا را استفاده و استحصال مواد Synthetic یا مصنوعی تشکیل می‌دهد، زیرا مواد طبیعی از قبیل الیاف، رابر، چرم، روغنیات و غیره احتیاجات مردم را تکافو نمی‌کند، بناً لازم است تا عده از مواد به شکل مصنوعی استحصال گردد. طور مثال رابر مصنوعی، الیاف مصنوعی، چرم مصنوعی، پلاستیک، فایبر، مواد دارویی و غیره.

حضور کیمیا در عرصه تهیه، پروسس، حفظ و نگهداری مواد غذایی یک مسأله انکار ناپذیر بوده و علاوه بر آن در طب و دواسازی رول کیمیا فوق‌العاده مهم بوده و بدون آن ترکیب دواها و همچنان اثرات دواهای مذکور، تعیین و تشخیص شده نمی‌تواند، چون اکثراً دواها به شکل مصنوعی به دست می‌آیند، لذا در فارمسی یک مضمون به نام فارمس شیمی مطالعه می‌گردد که ترکیب و ساختمان دواهای مختلف را با تشخیص آنها مورد مطالعه قرار می‌دهد. اهمیت و ارزش محصولات کیمیاوی در زندگی انسان‌ها را همگان به خوبی می‌دانند کافی است تا در این مورد به ارائه چند رقم که صرف از ایالات متحده امریکا گرفته شده است توجه شود: همه سال اضافه‌تر از سی میلیون تن سلفوریک اسید H_2SO_4 که صرف به مقاصد صنعتی از آن استفاده به عمل می‌آید تولید گردیده و تولید سالانه امونیا و پولی ایتلین بالترتیب در حدود ۱۰ میلیون تن و ۳.۵ میلیون تن می‌باشد. از این‌جا معلوم می‌گردد که در جامعه امروزی بیشتر کارها در صنایع، تخنیک مسایل ساختمان و غیره به کیمیا و کیمیادانان مربوط می‌باشد.

تمرینات

۱. کیمیا را تعریف نمایید؟

۲. هدف علم کیمیا را توضیح دهید؟

۳. موضوع علم کیمیا را واضح سازید؟

۴. ارتباط علم کیمیا را با فیزیک و بیولوژی با مثال‌ها ارائه دارید؟

۵. حضور علم کیمیا را در عرصه‌های طبابت، زراعت، صنعت، دواسازی، زمین‌شناسی، باستان‌شناسی، هواشناسی و غیره با ارائه مثال‌ها توضیح دهید؟

فصل دوم

مفاهیم اساسی علم کیمیا

اهداف آموزشی

- یادگیری مفاهیم اساسی کیمیاوی
- تعریف ماده و اشکال آن
- ذرات مادی و مشخصات آنها
- فرق بین مخلوط و مرکب و ارائه مثال‌ها
- سه حالت فیزیکی ماده و فرق بین آنها
- فرق عمده و اساسی بین خواص فیزیکی و کیمیاوی مواد.

عده از مفاهیم و اصطلاحات مخصوص کیمیا بوده و همواره از آنها یادآوری می‌شود که دانستن آنها برای اشخاصی که کیمیا را مطالعه می‌کند یک امر ضروری پنداشته می‌شود. از همین سبب لازم دیده شد تا در شروع کتاب آنها یکایک به بررسی مختصر گرفته شود.

۲، ۱. ماده (Matter)

کاینات از ماده و انرژی تابشی (Radiation Energy) تشکیل گردیده است که این دو با در نظرداشت سرعت شان از همدیگر فرق می‌شوند، یعنی هر آن جسم که سرعت ذرات آن کمتر از سرعت نور باشد به نام ماده و در مقابل اگر سرعت ذرات آن مساوی و یا نزدیک به سرعت نور باشد به نام انرژی تابشی یاد می‌گردد.

انسان‌ها از زمانه‌های بسیار قدیم با علم کیمیا آشنایی داشته و مفهوم ماده بحث عمده را در علم کیمیا احتوا می‌نماید. از ماده مواد مختلف تهیه می‌شود، طور مثال تبدیل شیر به ماست و غیره یک نوع تغییرات کیمیاوی بوده و این تغییرات اصلی و کیفی ماده را علم کیمیا مطالعه می‌کند. تفاوت و تشابه مواد مربوط به نوع ذراتی است که مواد مذکور از آنها ساخته شده است.

در مجموع گفته می‌توانیم که هر آنچیزی که دارای حجم بوده، یعنی قسمتی از فضا را اشغال نموده توسط حواس انسان درک و احساس و در مقابل قوا و حوادث از خود مقاومت و حرکت نشان دهد، به نام ماده یاد می‌گردد.

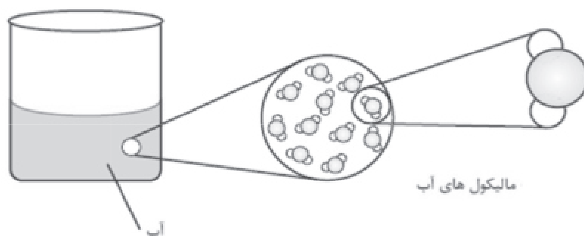
۲، ۲. ذرات مادی

اتومها و مالیکولها

ذراتی که مواد از آنها ساخته شده اند اتومها و مالیکول‌ها می‌باشند. موادی که از یک نوع ذرات ساخته شده اند به نام عنصر یاد می‌شوند. به عباره دیگر عنصر (Element) عبارت از مجموعه اتوم‌های همنوع است که دارای عین چارچ هسته باشند مثال نقره، نایتروجن، اوکسیجن، آهن و غیره. کوچکترین ذره یک عنصر که خواص همان عنصر را داشته باشد و از نگاه چارچ برقی خنثا باشد به نام اتوم یاد می‌شود.

۲، ۳. مالیکول‌ها Molecules

ذرات کوچک تمام مرکبات را مالیکول گویند و مالیکول‌ها از ترکیب دو و یا چند اتوم با همدیگر تشکیل می‌گردند. مالیکول‌ها به دو نوع اند مالیکول‌های متجانس (H_2 , Cl_2...) و غیر متجانس (H_2O , CaF_2) مالیکول‌ها می‌تواند یک اتومه (monatomic) دو اتومه (Diatomic) و بالاخره چندین اتومه (polyatomic) باشند مانند Mg , Ar , O_2, CuO, $CuSO_4$



شکل (۲-۱). مالیکول H_2O

ماده به دو شکل وجود دارد ماده خالص و مخلوطها.

ماده خالص ماده را می‌نامند که ساختمان کیمیاوی معین داشته و دارای ثابت‌های فزیکی معین و مشخص باشد مثال: اکسیجن، مس، آب، سودیم کلوراید، بنزین الکول و غیره.

۲، ٤. مرکب (compound)

در صورتی که جسم از طریق روش‌های کیمیاوی به دو یا چند جسم ساده تبدیل شود آن جسم خالص به نام مرکب یاد می‌گردد و در غیر آن کلمه عنصر با آن اطلاق می‌گردد.

۲، ۵. مخلوطها (Mixtures)

مخلوطها به موادی گفته می‌شود که در نتیجه یکجا ساختن فیزیکی (بدون اجرای تعامل کیمیاوی) دو یا چند ماده به دست آمده باشد. مخلوطها را نظر به خواص شان به دو دسته تقسیم می‌نمایند:

۱. مخلوط‌های متجانس یا یک نواخت (homogeneous mixture) که به نام محلول‌ها نیز یاد می‌شوند.
در چنین مخلوطها تمام نقاط شان دارای خواص یکسان و برابر می‌باشد. مانند محلول بوره در آب و نمک در آب.



شکل (۲-۲). مخلوط متجانس آب و بوره

۲. مخلوط‌های غیر متجانس (Heterogeneous mixture): در این مخلوطها خواص تمام نقاط سیستم از همدیگر متفاوت است، مانند مخلوط روغن در آب که در این مخلوط دو قشر یا دو لایه تشکیل گردیده و هر یکی از لایه‌های مذکور به نام فاز (phase) یاد می‌گردد مانند مخلوط خاک و ریگ، ماش و برنج و غیره.
مخلوط نظر به حالت فزیکی مواد می‌تواند به بخش‌های مختلف تقسیم شوند که در ذیل تحریر گردیده است.

جدول (۲-۱). انواع مخلوطها

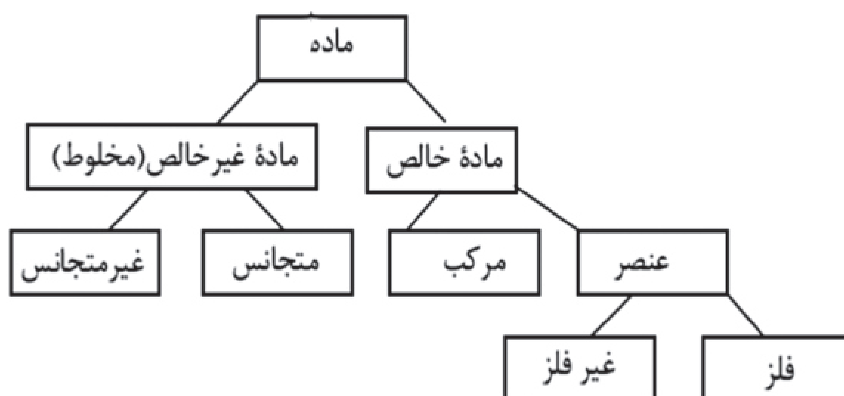
انواع مخلوط ها	مثالها
جامد در جامد	کشمش و نخود
جامد در مایع	نمک در آب
جامد در گاز	ذرات گرد و خاک در هوا
مایع در مایع	الکول در آب
مایع در جامد	نیل توتیا $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
مایع در گاز	دمه (غبار)
گاز در مایع	نوشابه‌های گاز دار
گاز در جامد	سنگ پا
گاز در گاز	هوا

۲، ٦. فرق بین مخلوطها و مرکبات

چناچه می‌دانیم هم مخلوطها و هم مرکبات از یکجا شدن دو یا چند ماده حاصل شده، ولی بین شان

تفاوت‌ها و فرق‌های موجود است که عمده‌ترین شان قرار ذیل اند:

۱. اجزای ترکیبی مرکبات خواص اولی خود را از دست داده در حالیکه اجزای متشکله مخلوطها خواص اولی خود را حفظ می‌نمایند. مثال مخلوط پودر سلفر با آهن که می‌توانیم آهن را با استفاده از مقناطیس از مخلوط جدا نمود، همچنان سلفر را می‌توان از مخلوط مذکور با استفاده از حل ساختن آن در محلل کاربن دای سلفاید استفاده نمود.



شکل (۲-۳). تقسیمات ماده

۲. مرکبات همیشه متجانس و یک نواخت بوده در حالیکه مخلوطها می‌توانند متجانس باشند مثل (محلول‌ها) و همچنان غیر متجانس مانند مخلوط ریگ و خاک.

۳. مرکبات دارای ترکیب ثابت بوده در حالیکه مخلوطها ترکیب ثابت نداشته و مقادیر اجزای آنها تغییرپذیر اند.

۴. در صورت حاصل شدن مرکبات از مواد بسیط معمولاً یا حرارت آزاد و یا هم جذب می‌گردد، که در صورت آزاد شدن حرارت تعامل را به نام Exothermic ولی اگر تعامل با جذب حرارت انجام شود تعامل را به نام Endothermic یاد می‌نمایند. در صورت به دست آمدن مخلوطها آزاد شدن و یا جذب حرارت حتمی نیست.

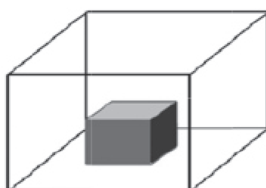
۲، ۷. حالت فزیکی ماده Physical state of Matters

مواد از ذرات کوچک (اتومها و مالیکول‌ها) تشکیل شده اند و این ذرات در نتیجه قوه‌های مختلف با همدیگر یکجا می‌شوند. فاصله بین ذرات و قوه جذب بین آنها در مواد مختلف فرق نموده که از همین سبب ماده به حالت‌های مختلف یافت شده که از جمله در این‌جا سه حالت فزیکی یا حالت اگریگاتی ماده یعنی (جامد، مایع و گاز) را مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

۲، ۷، ۱. حالت جامد Solid states

اجسامی که دارای شکل و حجم معین باشند، قوه جذب بین ذرات شان قوی و فاصله بین آنها کم باشد، حالت جامد ماده را تشکیل می‌دهند مثال سنگ، آهن، چوب، کلوخ و غیره. اتوم‌های جامدات با همدیگر نزدیک قرار داشته یا اشکال منظم هندسی (شبکه کریستالی) طور مثال $NaCl$، CaF_2 و یا هم ساختمان‌های غیر منظم هندسی (امورف) یعنی بی‌شکل مانند یخ، شیشه و غیره را می‌سازد.

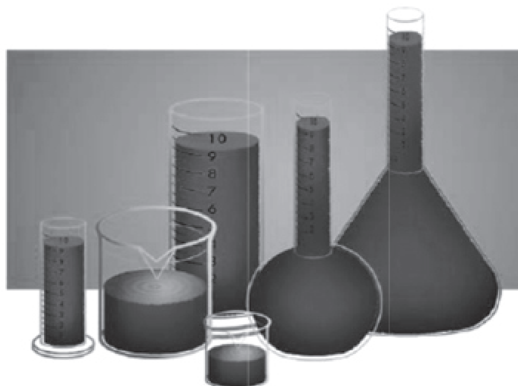
قوه‌هایی که بین اتوم‌ها در جامدات عمل می‌نمایند انواع مختلف دارند: طور مثال در کریستال سودیم کلوراید یا نمک طعام ($NaCl$) قوه‌های جاذبه بین آیون‌های سودیم و کلورین عمل می‌کند، در الماس که یکی از الوتروپی‌های کاربن است اتوم‌ها الکترون‌ها را شریک ساخته و روابط کوالنت را تشکیل می‌دهند، به همین ترتیب در فلزات در روابط فلزی سهیم می‌شوند، بلاخره در عده از مواد جامد عضوی که دارای مالیکول‌های قطبی اند توسط قوه‌ها و اندروالس با همدیگر یکجا می‌شوند.



شکل (۲-٤). حالت جامد ماده

۲، ۷، ۲. حالت مایع Liquid states

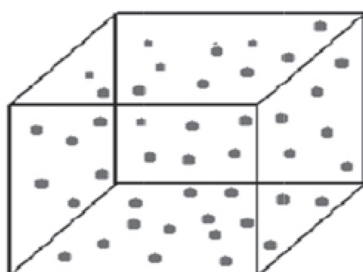
حالت مایع نیز یکی از حالت‌های سه گانه مواد بوده که قوه جذب بین ذرات آنها نسبت به جامدات کم بوده و فاصله بین ذرات شان اندکی بیشتر می‌باشد. ذرات مایعات همیشه در حرکت بوده دارای حجم معین، اما شکل آنها معین نمی‌باشد. مایعات طبق معمول سیال بوده و شکل ظرفی را که در آن قرار می‌گیرد اختیار می‌کند مثلاً: روغن، تیل و غیره. در بین مالیکول‌های مایعات روابط بین مالیکولی مانند روابط هایدروجنی وجود دارد.



شکل (۲-۵). مایعات در ظروف مختلف که اشکال آنهار به خود اختیار می‌کند.

۲، ۷، ۳. حالت گاز Gas States

در حالت گاز قوه جذب بین ذرات نظر به مایعات کم بوده و فاصله بین ذرات شان زیاد است. ذرات گازات همیشه با سرعت در حرکت می‌باشند. این حالت ماده دارای حجم و شکل معین نمی‌باشد مثلاً: بخارات آب، هوا و غیره.

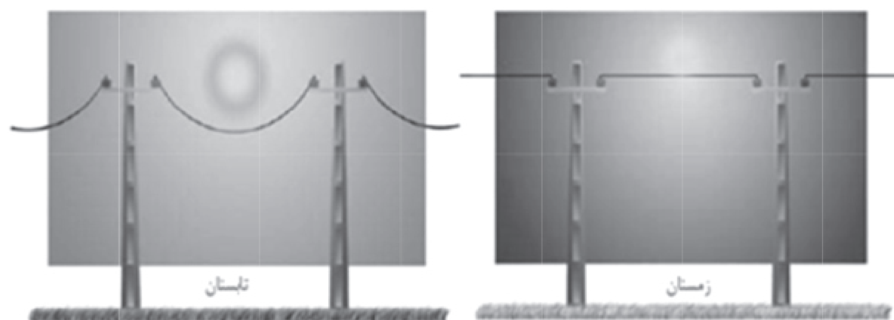


شکل (۲-٦). حالت گاز ماده که ذرات آنها از هم دور اند

۲، ۸. تاثیر حرارت بالای مواد

حرارت باعث تغییر شکل مواد شده و تأثیرگذار می‌باشد مثلاً: اگر آب را در نظر بگیریم، توسط حرارت دادن، یخ را می‌توان به مایع تبدیل نمود. به همین ترتیب اگر آب مایع را حرارت دهیم به بخار تبدیل می‌شود، علت آن حرارت است که باعث ضعیف ساختن قوه جذب مالیکول‌ها شده و در نتیجه مالیکول‌ها از همدیگر فاصله گرفته و در حرکت می‌آیند، یعنی یخ (جامد) به آب (مایع) تبدیل می‌شود، به همین ترتیب در اثر ازدیاد حرارت آب مایع به بخار تبدیل می‌شود.

به همین صورت حرارت بالای حجم مواد نیز تأثیر می‌گذارد و باعث انبساط و انقباض اجسام می‌گردد.



شکل (۲-۷). انبساط طولی لین‌های برق در بهار

۲، ۹. تبخیر و تراکم evaporation and condensation

در مایعات مالیکول‌هایی که در سطح آنها قرار دارند توسط مالیکول‌های داخلی جذب می‌شوند و این باعث می‌شود که مالیکول‌ها نتوانند به آسانی و آزادانه ازسطح مایع خارج شوند. در همین حالت زمانیکه مالیکول‌ها بخواهند از سطح مایع خارج شوند توسط مالیکول‌های هوا دفع شده و مانع داخل شدن آنها به هوا می‌گردند.

از اینکه مالیکول‌های مایعات همیشه در حرکت اند، مالیکول‌های داخلی با مالیکول‌های سطح مایع تصادم نموده و به آنها قوه وارد نموده و در نتیجه مالیکول‌ها به طرف بالا پرتاب می‌شوند. در صورتیکه قوه وارده مالیکول‌های سطح داخلی نسبت به قوه جذب مالیکول‌های سطح مایع زیادتر گردد، مالیکول‌های سطح مایع جدا شده و به هوا می‌روند و مایع تبخیر می‌نماید. عملیه تبخیر مایعات در تمام درجات حرارت امکان‌پذیر است.

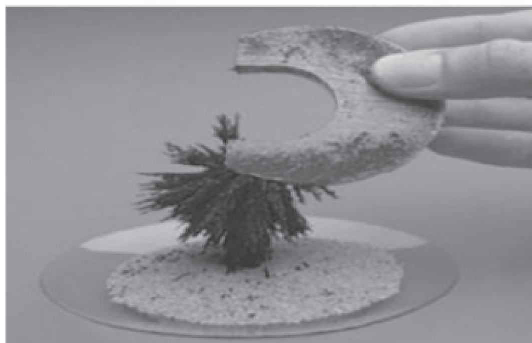


شکل (۲-۸). ضربات مالیکول‌های آب

بالای بخارات مواد شرایط (فشار و حرارت) تأثیر دارد، در اثر وارد نمودن فشار بالای مالیکول‌ها، مالیکول‌ها با هم نزدیک شده و قوه جذب شان بالا می‌رود که در نتیجه با هم یکجا شده و قطرات مایع و کتله‌های جامد را می‌سازند. عملیه مذکور را به نام تراکم یاد می‌کنند مثلاً: بخارات آب به اثر تراکم ابر را به وجود می‌آورند و ابر دوباره متراکم شده و به قسم باران و برف به زمین فرود می‌آیند.

۲، ۱۰. طریقه های جدا ساختن مواد

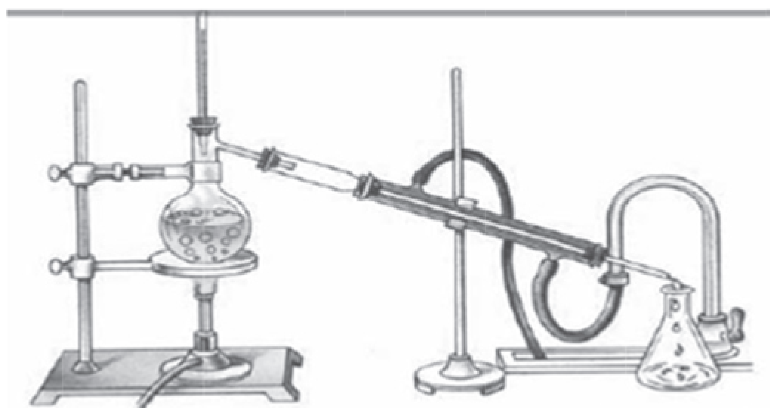
تجرید مواد از همدیگر با استفاده از طریقه‌های مختلف صورت می‌گیرد:



شکل (۲-۹). جدانمودن یک ماده توسط مقناطیس

که اساس طریقه‌های مذکور را خواص مختلف مواد از قبیل کثافت، خـواص برقـی، خـواص مقناطیسـی، درجه حرارت جوش (تبخیر) جسامت ذرات، انحلالیت، حالت اگریگاتی و غیره استفاده به عمل می‌آید.

طور مثال قابلیت تشکیل کریستال (Crystallization)، تقطیر (Distillation)، تصعید (Sublimation)، فلتر کردن (Filtration) و غیره.



شکل (۲-۱۰). جدا نمودن دو مایع با درجه حرارت غلیان متفاوت

۲، ۱۱. خواص ماده Properties of Matters

طوری که در درس‌های قبلی خواندیم در اثر حرارت یخ (جامد) به آب (مایع) تبدیل شد کـه ایـن تغییـر را تغییر فزیکی می‌نامیم.



شکل (۲-۱۲). آب جامد و آب مایع در کنار هم

تغییرات می‌توانند کیمیاوی و فزیکی باشند، این تغییرات بالای خصوصیات ماده اثرگذار بوده و به نام خواص ماده یاد می‌شود. خواص ماده به دو نوع اند: خواص کیمیاوی و خواص فزیکی.

۲، ۱۱، ۱. خواص فزیکی ماده Physical Properties of

تغییراتی که در آن ماهیت و اصلیت ماده تغییر نکند، اما شکل ظاهری ماده تغییر نمایید به نام تغییرات فزیکی ماده یاد می‌گردد. طور مثال آب می‌تواند سه حالت جامد، مایع و بخار را داشته باشد که اشکال متفاوت دارند. بعضی از خواص فزیکی عبارت اند از:

۲، ۱۱، ۱، ۱. رنگ Color

از جمله خواص فزیکی ماده بوده که توسط آن مواد گوناگون را تشخیص و تفریق نموده می‌توانیم، مثلاً: آب خالص بی‌رنگ بوده و مواد دیگر دارای رنگ‌های مختلف می‌باشند.



شکل (۲-۱۳). رنگ‌های مختلف میوه‌جات

۲، ۱۱، ۱، ۲. ذایقه Taste

ذایقه مواد یکی از خواص فزیکی مواد بوده و از همدیگر فرق می‌نمایند. مثلاً: آب خالص بدون ذایقه بوده

و نمک طعام دارای ذایقه شور و بوره ذایقه شرین دارد. پس مواد مختلف را می‌توان توسط ذایقه شان از همدیگر فرق نمود، البته چشیدن مواد کیمیاوی احتیاط لازم به کار دارد، زیرا فراموش نباید کرد که عده از آنها زهری بوده و نه تنها به صحت مضر بوده، بلکه باعث مرگ نیز می‌شوند.



شکل (۲-۱٤). ذایقه مختلف میوه جات

۲، ۱۱، ۱، ۳. بوی Smell

بوی هم از جمله خواص فزیکی مواد بوده که با در نظرداشت بوی‌های متفاوت می‌باشند مواد مختلف از همدیگر فرق می‌شوند. طور مثال آب خالص فاقد بوی بوده و گل‌ها بوی خوب و خوشایند دارند، توجه باید داشت که در بوی کردن مواد کیمیاوی احتیاط لازم ضرور است، زیرا بعضی از مواد کیمیاوی خاصیت زهری و تخریش کننده دارند.

۲، ۱۱، ۱، ٤. جلا Varnish

جلا نیز از جمله خواص فزیکی مواد به شمار رفته منجمله فلزات مانند طلا، نقره و مس دارای جلای فلزی می‌باشند. غیر فلزات دارای جلای فلزی نیستند، مثال: زغال (کاربن Carbon) فاسفورس و غیره.



شکل (۲-۱۵). جلای فلزات

۲، ۱۱، ۱، ۵. درجه ذوبان melting point

درجه حرارتی که در آن یک ماده از حالت جامد به مایع تبدیل شده و یا ذوب می‌شود به نام درجه ذوبان

یاد می‌شود. به یاد داشته باشید که درجه حرارت ذوب مواد از همدیگر فرق نموده عده از آنها به درجات بلند حرارت (هزارها درجه سانتی گرید مثال و الفرام، تانتال و غیره) و عده دیگر، حتا به درجات حرارت (منفی) گازات از قبیل هایدروجن، اوکسیجن، نایتروجن، هوا و غیره ذوب می‌شوند. یخ که شکل جامد آب می‌باشد به فشار یک اتموسفیر (360mm/Hg) در $0C^0$ در سطح بحر ذوب می‌گردد. لازم به یاد آوریست که مواد کیمیاوی بادر نظرداشت درجات حرارت ذوب شان از همدیگر تجرید شده می‌تواند.



شکل (۲-۱٦). تعیین نقطه ذوبان یخ

۲، ۱۱، ۱، ٦. درجه غلیان Boiling point

درجه حرارتی است که که در آن یک مایع به جوش می‌آیید. آب در سطح بحر که فشار هوا یک اتموسفیر باشد به 100^0C به جوش می‌آید. مواد جامد سخت بوده به درجات بلند حرارت به جوش آمده در حالیکه درجات حرارت جوش مایعات نسبت به آنها پایین است. برخلاف این دو درجات حرارت جوش گازات پایین و حتا قیمت‌های منفی را نیز دارند مثال هوا و غیره.



شکل (۲-۱۷). تعیین نقطه غلیان مایع

۲، ۱۱، ۱، ۷. کثافت Density

کتله فی واحد حجم یک جسم را کثافت همان جسم می‌گویند که توسط فورمول ذیل ارائه شده می‌تواند.

$$\text{کثافت} = \frac{\text{کتله جسم}}{\text{حجم جسم}} \quad \text{و یا} \quad d = \frac{m}{V}$$

که در معادله فوق d کثافت، m کتله و V حجم جسم را می‌رساند کثافت به گرام فی سانتی متر مکعب و یا گرام فی ملی لیتر اندازه می‌شود.

مثال: کتله یک جسم آهنی 15g و حجم آن $3cm^3$ است کثافت آن چند خواهد باشد.

حل: $\text{کثافت} = \frac{\text{کتله جسم}}{\text{حجم جسم}} = \frac{15g}{3cm^3} = 5g/cm^3$

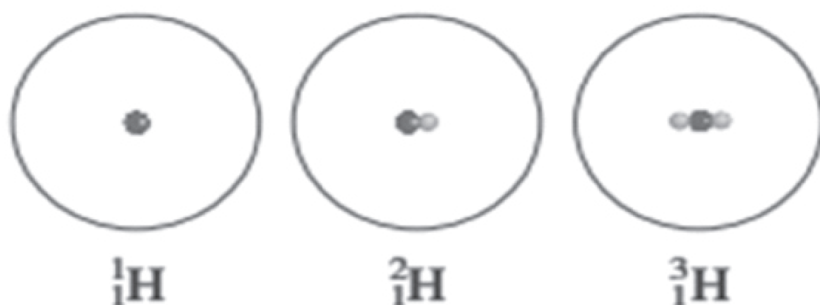
۲، ۱۱، ۱، ۸. هدایت حرارتی Heat conducting

هدایت حرارتی نیز یکی از خواص فزیکی مواد بـوده و فلـزات مختلـف دارای خاصـیت هـدایت حرارتـی متفاوت اند. هرگاه یک انجام میله فلزی توسط حرارت گرم شود حرارت به انجام دیگر آن انتقـال مـی‌نماییـد. پس اجسامی که حرارت را هدایت می‌دهند به نام اجسام هادی حرارت یاد می‌شـوند ماننـد: آهـن، المـونیم و غیره. در عین زمان اجسامی که حرارت را انتقال داده نمی‌توانند به نام عایق حرارت یاد می‌شوند مثلاً چوب.

۲، ۱۲. کتله اتومی (atom mass)

چون اتوم‌ها ذرات فوق‌العاده کوچک اند کتله آنها در لابراتوارهای معمولی به ساده‌گی تعیین نشده و فقـط کتله‌های شان نسبت به یکدیگر به مقایسـه گرفتـه مـی‌شـوند. مـثلاً در مـالیکول آب (H_2O) نسـبت وزنـی اوکسیجن و هایدروجن مساوی به ۱:۷.۳۷ است. از طـرف دیگـر اتـوم‌هـای طبیعـی عـین عنصـر نیـز دارای کتله‌های مساوی نبوده و چنین اتوم‌ها به نام ایزوتوپ‌ها یاد می‌شوند. مثال ${}_1H^1 {}_1H^2 {}_1H^3$ و غیره. بـرای اینکـه یک واحد برای تعیین و اندازه‌گیری کتله اتومی موجود باشد لازم است تا کتله (وزن) یک عنصـر را بـه حیـث مبدا انتخاب نموده و اوزان اتوم‌های دیگر را نسبت به آن مقایسه نماییم. چنین عنصر طی سال‌هـای متمـادی اوکسیجن بود، ولی در سال‌های اخیر متداوم‌ترین ایزوتوپ طبیعی کاربن ${}^{12}_{6}C$ به حیـث اسـاس کتلـه اتـومی تعیین و از روی آن کتله اتومی سایر عناصر تعیین می‌شود. باید گفت که $^1/_{12}$ حصه کتله ایزوتوپ مـذکور بـه حیث واحد کتله اتومی انتخاب گردیده است که به(amu[1]) نشان داده می‌شود.

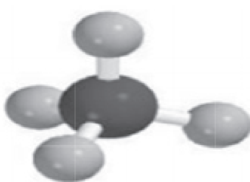
[1]Amu- atomic mass unit

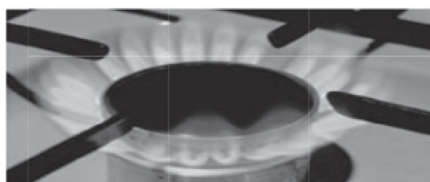


شکل (۲-۱۸). ایزوتوپ‌های هایدروجن

۲، ۱۳. کتله مالیکولی (molecular mass)

عبارت از مجموعه کتله‌های اتومی عناصر متشکله مالیکول است که به واحد کتله اتومی ارائه می‌گردد. از گفتار فوق نتیجه می‌شود که اوزان اتومی و مالیکولی به شکل نسبی سنجیده می‌شود که به نام اوزان اتومی و مالیکولی نسبتی یاد می‌شوند.





شکل (۲-۱۹). ساختمان مالیکول میتان و گاز میتان در حال سوختن

علاوه بر این اوزان اتومی و مالیکولی نسبی از اوزان اتومی و مالیکولی مطلقه اتوم‌ها، مـالیکول‌هـا و ذرات دیگر نیز استفاده می‌شود که بین آنها رابطه ذیل موجود است.

$$\text{وزن اتومی مطلقه} = \frac{\text{وزن اتومی نسبتی}}{\text{عدداوگدرو}} \quad ، \quad M_a = \frac{M_r}{N_A}$$

در رابطه فوق M_r و M_a بالترتیب وزن اتومی نسبتی و مطلقه و N_A عـدد اووگـدرو اسـت کـه قیمـت آن مساوی به $۶.۰۲۲۵.۱۰^{۲۳}$ می‌باشد.

۲، ۱٤. اتوم گرام (atom-gram) یا مول اتوم

تعداد گرام‌های یک عنصر را که مساوی به وزن اتومی آن باشد به نام اتوم گرام همان عنصر یاد می‌گردد مثال: ۱۲ گرام کاربن یک اتوم گرام کاربن (یک مول اتوم کاربن) و ۱۶ گرام اکسیجن یک اتوم گرام اکسیجن (یک مول اتوم اوکسیجن) را تشکیل می‌دهد.

۲، ۱۵. مالیکول گرام (molecule-gram)

مالیکول گرام یک مرکب عبارت از تعداد گرام‌های آن مرکب است که مساوی بـه وزن مـالیکولی همـان مرکب باشد. مثال یک مالیکول گرام آب (H_2O) مساوی به ۱۸ گرام آب و ۹۸ گرام سلفوریک اسید یک مول آن را که دارای ۶.۰۲۲۵.۱۰^۲۳ مالیکول تیزاب گوگرد است تشکیل می‌دهد.

۲، ۱٦. مول (mole)

عبارت از همان مقدار ماده است که تعداد ذرات آن (اتوم‌ها، مالیکول‌ها.....) مساوی به عدد اوگـدرو باشـد. مثال ۳۶.۵ گرام HCl یک مالیکول گرام HCl و یا یک مول HCl بوده که مشتمل بر ۶.۰۲۲۵.۱۰^۲۳ مالیکول HCl می‌باشد.

۲، ۱۷. سمبول کیمیاوی (symbol)

سمبول کیمیاوی عبارت از علامه اختصاری یک عنصر است که از حرف اول نام لاتین همان عنصر و یـا بعضاً از حرف دوم و یا حتا سوم آن گرفته می‌شود. سمبول‌ها به حروف کلان نمـایش داده مـی‌شـود، ولـی در صورتی که سمبول‌ها دو حرفی باشد حرف اول کلان و حرف دوم همیشه خورد گرفته می‌شود. سـمبول‌هـای عناصر زمانی دو حرفی می‌باشد که حرف اول نام لاتین چند تا از عنصر یکسان باشد مثال: کلسـیم، کـرومیم، کوبالت و مس بالترتیب دارای سمبول‌های کیمیاوی: Cu, Co, Cr, Ca است.

جدول (۲-۲). نام‌ها و سمبول‌های عده از عناصر

سمبول	نام لاتین	نام عناصر	سمبول	نام لاتین	نام عناصر
Al	Aluminum	الومینیم	He	Helium	هیلیم
P	Phosphorus	فاسفورس	C	Carbon	کاربن
Cl	Chlorine	کلورین	O	Oxygen	آکسیجن
Ca	Calcium	کلسیم	F	Fluorine	فلورین
Co	Cobalt	کوبالت	N	Nitrogen	نایتروجن
B	Boron	بورون	Fe	Ferrium	آهن

۲، ۱۸. ولانس (valent)

مفهوم ولانس برای بار اول توسط عالم انگلیسی به نام فرانکلند به کار برده شد، که بعداً مندلیف رابطه بین ولانس عنصر و موقعیت آن را در جدول برقرار ساخت. ولانس یک عنصر قدرت و یا قابلیت عنصر مذکور را به خاطر ترکیب شدن با عنصر دیگر نشان می‌دهد. به عباره دیگر ولانس یک عنصر عبارت از قوه اتحاد یک عنصر است. قوه اتحاد عناصر با استفاده از تعداد روابطی که عنصر مذکور تشکیل می‌دهد مشخص می‌گردد. بنابرین ولانس یک عنصر عبارت از تعداد روابطی است که همان عنصر تشکیل می‌دهد. ولانس عناصر اعداد بدون علامه بوده و در مرکبات مختلف ولانس عین عنصر قیمت‌های مختلف را به خود گرفته می‌تواند. طور مثال ولانس کاربن در میتان ۴ و در کاربن مونواوکساید ۲ است.

۲، ۱۹. ولانس ستیشیومتریک (Stiochiometric valance)

این نوع ولانس نشان می‌دهد که عنصر داده شده با چند اتوم عنصر یک ولانسه ترکیب می‌گردد، به عباره دیگر ولانس ستیشیومتریک نشان می‌دهد که یک اتوم عنصر داده شده با چند اتوم هایدروجن در ارتباط است.

۲، ۲۰. اوکسیدیشن (Oxidation Number)

نمبر اکسیدیشن عبارت از چارچ برقی است که اتوم یک عنصر در مرکب دارا بوده در صورتی که تمام اتوم‌های مرکب مذکور آیون فرض شوند، به عباره دیگر نمبر اوکسیدیشن عبارت از چارچ‌های قسمی و یا کلی است که در زمان تشکیل رابطه کیمیاوی بالای عناصر ایجاد می‌گردد. در یک مالیکول مجموعه الجبری نمبرهای اکسیدیشن مثبت و منفی مساوی به صفر می‌گردد و این در حالیست که در یک آیون مغلق مجموعه الجبری نمبرهای اکسیدیشن مثبت و منفی با در نظرداشت تعداد اتوم‌های شان مساوی به چارچ آیون مغلق است مثال: SO_4^{2-},NH_4^+,OF_2,CH_4,H_2O

در مرکبات کامپلکس نمبر اکسیدیشن اتوم مرکزی از تفریق نمودن چارچ تمام آیون Complex و چارچ مجموعی لیگندها به دست می‌آید به خاطر باید داشت که:

۱. نمبر اکسیدیشن عنصر در ماده بسیط مساوی به صفر است.
۲. تمام فلزات در مرکبات نمبر اکسیدیشن (+) دارند.
۳. عناصر Si, B در مرکبات نمبر اکسیدیشن (+) دارند.
۴. هایدروجن در مرکبات نمبر اکسیدیشن + دارد به استثنای مرکبات با فلزات.
۵. اوکسیجن در مرکبات نمبر اکسیدیشن (۲−)دارد به استثنای پراکسایدها.
۶. فلورین در مرکبات همیشه نمبر اکسیدیشن (1−) دارد

۲، ۲۱. ایکویوالنت (Equivalent) یا معادل

ایکویوالنت یا معادل یک عنصر عبارت از همان مقدار عنصر یست که با یک مول اتوم هایدروجن تعامل نموده و یا همین مقدار هایدروجن را از مرکب آن تعویض نماید. مثال معادل سودیم ۲۳ است زیرا ۲۳ گرام آن با یک مول اتوم هایدروجن، یعنی یک گرام هایدروجن داخل تعامل می‌گردد.

۲، ۲۲. معادل گرام (Equivalent-gram)

معادل گرام یک عنصر تعداد گرام‌های همان عنصر را نشان می‌دهد که مساوی به کتله معادل آن باشد مثلاً: یک گرام هایدروجن مساوی به یک گرام است و ۱۶ گرام اکسیجن دو معادل گرام آن را تشکیل می‌دهد.

۲، ۲۳. نمبر اتومی (atomic numbr)

نمبر اتومی از چارچ هسته به دست می‌آید و مساوی به تعداد پروتون‌ها در هسته هر اتوم است که به نام نمبر ترتیبی عناصر نیز یاد می‌گردد و موقیعت عناصر را در جدول تثبیت می‌نماید.

تمرینات

۱. معادل عنصر کاربن در مرکبات CO، CO_2 چند است؟

۲. کدام یکی از مواد ذیل عنصر، مرکب، مخلوط متجانس و مخلوط غیر متجانس می‌باشد.

الف: آب بحر　　ب: گاز هیلیوم　　ج: نمک طعام

د: یک بوتل نوشیدنی غیر الکولی　　ه: هوا در بوتل　　و: کانکریت

۳. آهن چند مول اتوم عناصر مذکور را تشکیل می‌دهد:

الف: 0,5mol　　ب– 0.2mol　　ج– 1.5mol

۴. مالیکول گرام‌های 40g اوکسیجن، 60g نایتروجن و 80g کلورین را دریابید، در صورتی که اوزان مالیکولی O_2، N_2 و S بالترتیب مساوی به ۳۲، ۲۸ و ۷۱ باشد.

۵. یک یک اتوم عناصر (a)He، F(b)، Np(c) چند کیلو گرام وزن دارد؟

جوابات (a)$6.65x10^{-27}$kg(b)$3.15x10x10^{-26}$kg(c)$3.94x10^{-25}$kg

فصل سوم
انکشاف تیوری اتومی

اهداف آموزشی

- نظریات علمای مختلف در مورد ساختمان اتوم
- شناخت اتوم به حیث یک ذره تقسیم شدنی
- رول سپکترها در امر توضیح ساختمان اتوم
- تیوری معاصر اتومی (تیوری موجی ذروی)
- نوشتن ساختمان‌های الکترونی عناصر و تقسیمات الکترون‌ها به اوربیتال‌ها
- انرژی لازمه به خاطر انتقال الکترون از یک سویه به سویه دیگر

۳، ۱. تاریخچه انکشاف تیوری اتومی

اگر فرض شود که یک توته خورد آهن را داشته و آنرا به توته‌های خوردتر تجزیه کـرده بـرویم آیـا توتـه کردن تا بی‌نهایت ادامه خواهد یافت و یا اینکه یک زمانی می‌رسد که اگر به توته کردن آهن ادامه دهیم آهن خاصیت خود را از دست می‌دهد و یا خیـر. اصـطلاح اتـوم از زمـان‌هـای یونـان باسـتان از کلمـه اتومـوس (atomos) که معنای نا تقسیم شدن را می‌دهد به میراث مانده است. به عباره دیگر اصطلاح اتـوم از دو جـز یعنی a به معنای نه و tom به معنای تقسیم شدن تشکیل گردیده است. در حـدود ۴۰۰ سـال قبـل از مـیلاد فیلسوف یونانی به نام دیموکریت اصطلاح اتوم را به کار برده بود، ولی تا دیر زمانی ایـن نظریـه مـورد قبـول واقع نگردید تا بلاخره در قرن ۱۸ علما در نتایج تحقیقات خویش از اصطلاح اتـوم اسـتفاده نمودنـد. در سـال ۱۸۰۸ کیمیادان انگلیسی به نام دالتون نظریه اتومی را فورمول‌بندی نمود که مطابق به آن تمام مـواد از ذرات خوردی به نام اتوم‌ها ساخته شده است که نه در تعاملات کیمیـاوی سـاخته مـی‌شـود و نـه از بـین مـی‌رود. همچنان دالتون تأکید به این امر داشت که اتوم‌های عین عنصر کاملاً با هـم مشـابه بـوده دارای عـین کتلـه می‌باشد. تیوری اتومی دالتون نکات آتی را در بر می‌گیرد:

۱- عناصر از ذرات خوردی به نام اتوم‌ها ساخته شده اند.

۲- هر عنصر توسط کتله اتومی خود اتوم مشخص می‌گردد. اتوم‌های عین عنصر دارای عین کتله بوده و اتوم‌های عناصر مختلف دارای کتله‌های متفاوت می‌باشند.

۳- ترکیب کیمیاوی از عناصر به خاطر تشکیل مواد مختلف زمانی صورت مـی‌گیـرد کـه اتـوم‌هـای بـه

نسبت‌های تام و اعداد کوچک با هم یکجا شوند.

۴- تعاملات کیمیاوی عبارت از طریقه جا به جایی اتوم‌ها بوده، ولی خود اتوم‌هـا در تعـاملات کیمیـاوی تغییر نمی‌کند. هرگاه در مواد تعامل کننده و محصول تعامل عین تعداد و نوع اتـوم‌هـا موجـود باشـد کتله‌های مواد تعامل کننده و محصول تعامل نیز با همدیگر مساوی می‌باشند (قـانون تحفـظ کتلـه). پس نتیجه می‌شود که در تعاملات کیمیاوی نه اتوم‌ها از بین مـی‌رونـد و نـه هـم جدیـداً تشـکیل می‌شوند، بلکه صرف ترتیب و جا به جایی آنهـا صـورت مـی‌گیـرد. ایـن نظریـات دالتـون در مـورد ساختمان اتوم تا حدودی مورد قبول علما قـرار گرفتـه در حالیکـه نظریـات مـذکور دارای نـواقص و کمبودی‌ها نیز می‌باشد. از جمله تجزیه شدن اتوم به اجزای ساده که امروز تجزیه آن ممکـن اسـت. همچنان مسأله دوم اینکه اتوم‌های عین عنصر دارای عین کتله اند در حالیکه اتوم‌های می‌تواند دارای ایزوتوپ‌های مختلف باشند که در کتله‌های شان تفاوت دارند.

جسامت اتوم: نتایج تحقیقات قرن ۲۰ با استفاده از شعاعات رونتگین نشان داد که قطرهای اتـوم‌هـا در حدود $2x10^{-10}m$ یعنی 0.2nm است: کتله اتوم‌ها بین 10^{-27} تا $10^{-25}kg$ است که نسبت کوچک بودن آن به واحد کتله اتومی ارائه می‌شود. یک واحد کتله اتومی 1/12 ام حصه کتله ایزوتوپ ^{12}C می‌باشد که مساوی به $1.66x10^{-27}kg$ است. باید گفت که کتله اتوم‌ها به دو شکل ارائه می‌شود نسبی و مطلقه: کتله اتـومی نسـبی به اساس $\frac{1}{12}$ ام حصه کتله ایزویتوپ کاربن -۱۲ و کتله اتومی مطلقه به حساب گـرام یـا کیلـو گـرام ارائـه می‌گردد. بین کتله اتومی مطلقه و کتله اتومی نسبی رابطه ذیل موجود است.

کتله اتومی مطلقه = عدد اوگدرو/ کتله اتومی نسبی $M_a=\frac{M_r}{N_A}$

در صورتیکه M_a -کتله اتومی مطلقه، M_r -کتله اتومی نسبی و N_A عدد اوگدرو است.

۳، ۲. ساختمان اتوم (Atomic structure)

در سال‌های ۱۹۰۶ فزیک‌دان‌ها به اثبات رسانیدند که اتوم‌ها ذره واحد نبوده، بلکه بـه نوبـه خـود از ذرات خوردتری ساخته شده اند. در بحث حاضر در رابطه به اینکه اتوم به طور عمده و اساسی از کدام ذرات تشکیل گردیده و جریان شناسایی آنها از چه قرار بوده و دارای کدام مشخصات می‌باشند مطالبی ارائه می‌گردد. قابـل یاد آوریست که در داخل اتوم در حدود بیشتر از ۲۰۰ ذره موجود است که برای کیمیا سه ذره آن ارزش داشته وقابل مکس است. این ذرات عبارتند از پروتون، الکترون و نیوترون.

۳، ۳. الکترون‌ها (Electrones)

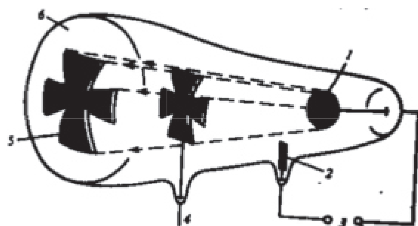
از آنجایی که الکترون از جمله ذرات اساسی و مهم برای کیمیا به شمار مـی‌رونـد بنـاً لازم دیـده شـد تـا مراحل اساسی کشف و تعیین مشخصات آن به بحث گرفته شود. تحقیقات در مورد ارتباط متقابل بـین پدیـده کیمیاوی و برقی توسط عالم مشهور انگلیسی به نام فارادی در سال‌های بین ۱۸۱۳ - ۱۸۳۴ آغاز گردیـد کـه

منتج به انکشاف تیوری الکتروشیمی گردید.

اولین دستگاهی که غرض نشرالکترون‌ها به کار برده شد تیوب کروکس می‌باشد. در سال ۱۸۵۳ محقق فرانسوی به نام مسون مفکوره عبور جریان برق را از یک تیوبی که هوایش تخلیه گردیده بود در عمل انجام داد. این نوع دستگاها را به نام تیوب کروکس می‌نامند. در تیوب‌های کروکس که در شکل (۱-۳) نشان داده شده است الکترون‌ها از قطب منفی، یعنی کتود آزاد گردیده و جریان الکترون‌های آزاد شده مذکور به نام اشعه کتود یاد می‌گردد. این دسته شعاعات تا سال ۱۸۹۱ به نام الکترون یاد نمی‌شدند. با مطالعه اشعه کتود کروکس خواص آتی را برای آنها خاطر نشان نمود.

۱- الکترون‌ها در مسیر مستقیم انتشار می‌نماید چنانچه اگر در مسیر آنها کدام جسم قرار داده شود سایه آن ظاهر می‌گردد.

۲- الکترون‌ها دارای انرژی حرکی بوده و توانایی حرکت میخانیکی جسم پره‌دار به شکل (۳-۱) را دارا می‌باشند.



شکل (۳-۱). تیوب کروکس: ۱- کتود؛ ۲- انود؛ ۳- منبع ولتاژ بلند؛ ۴- مانع در مقابل اشعه کتودی (صلیب فلزی) ۶- سکرین یا پرده حساس در مقابل شعاعات

۳- الکترون‌ها باعث فلورسینس عده از مواد گردیده و چنین اثرات فلورسینس در شیشه‌های تلویزون مشاهده می‌گردد.

۴- زمانیکه اشعه کتود به دیوار تیوب اصابت می‌کند یک مقداری از انرژی آن به انرژی حرارتی تبدیل می‌گردد.

۵- اشعه کتود دارای چارچ منفی می‌باشند، زیرا که به طرف قطب مثبت تیوب حرکت می‌نمایند.

۶- اشعه کتود در ساحه مقناطیسی انحراف می‌نماید.

۷- اشعه کتود می‌تواند از طریق صفحه‌های نازک فلزات عبور نمایند؛ طور مثال: از طریق ورقه‌های نازک Al به ضخامت 1mm.

۸- اشعه کتود در مسیرعبوری خود از آن ساحه تیوب که توسط بخارات آبی مشبوع گردیده است اثرات رطوبت را باقی می‌گذارد.

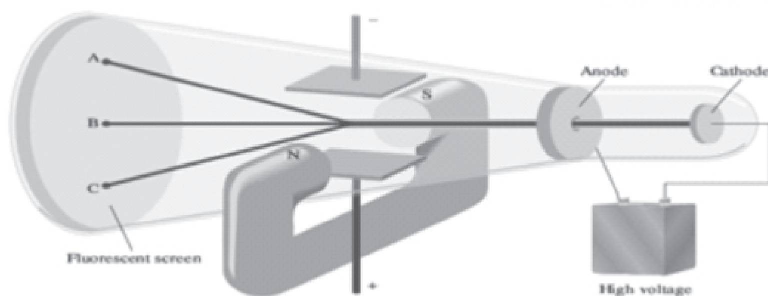
۳، ٤. تجربه تامسن

فزیک‌دان مشهور انگلیسی در سال ۱۸۹۷ دستگاهی را مطابق به شکل (۲-۳) طرح نمود که در آن انحراف اشعه کتود در ساحات برقی و مقناطیسی مورد مطالعه قرار می‌گیرفت. با اندازه‌گیری‌هایی که تامسن عملی نموده بود مؤفق گردید تا نسبت چارچ و کتله الکترون e/m را محاسبه کند که این کمیت بدون در نظرداشت اینکه در تیوب کدام گاز پر شده است و الکترودها از کدام مواد ساخته شده اند مساوی به $1.76x10^{11}Cb/kg$ بود. بناً تامسن به این نتیجه رسید که این ذرات با چارج منفی در تمام مواد موجود بوده و آنها را به نام الکترون یاد نمود. تثبیت گردیده که حرکت همین ذرات باعث ایجاد جریان برق می‌شوند. تکامل بعدی دستگاه تامسن غرض تعیین e/m باعث ساختن مس سپکترومتر (mass-spectrometer) گردیده که با استفاده از آن با در نظرداشت قیمت‌های e/m آیون‌ها از همدیگر تجرید شده می‌تواند.

مقدار چارج برقی که الکترون انتقال می‌دهد توسط فزیک‌دان امریکایی به نام میلکین تعیین گردید. عالم مذکور این کمیت را با استفاده از تجربه‌ای که توسط قطرات روغن انجام می‌گردید تعیین و مشخص نمود که قیمت آن مساوی به $1.60\ 210\ cb^{-19}$ است. این چارج را به نام واحد اساسی چارج برقی یاد می‌نماید. در صورت معلوم بودن چارج الکترون و نسبت e/m می‌توان کتله الکترون را محاسبه نمود کتله الکترون مساوی می‌گردد به:

$$e/m = 1.76 \cdot 10^{11} cb.kg^{-1}$$

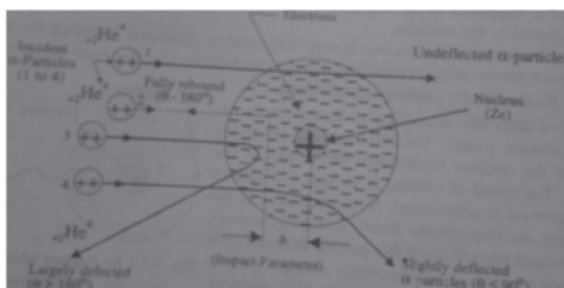
$m=\frac{1.602x10^{-19}Cb}{1.76x10^{11}Cb.Kg^{-}}= 9.11x10^{-31}Kg$ که قیمت فوق‌الذکر بسیار ناچیز و مساوی 1/1840 حصه کتله اتوم هایدروجن یا پروتون می‌شود.



شکل (۳ -۲). تیوب اشعه کتود همراه با ساحه برقی عمود بر اشعه کتود و ساحه مقناطیسی خارجی قرار دارد. سمبول‌های N و S قطب‌های شمال و جنوب مقناطیس را نشان می‌دهند.اشعه کتود در موجودیت ساحه مقناطیسی خارجی به قسمت آخری تیوب در نقطه A تصادم می‌کند. در موجودیت ساحه برقی اشعه کتود در نقطه C تصادم می‌نماید و در صورت عدم موجودیت ساحه‌های برقی و مقناطیسی اشعه به نقطه B برخورد می‌کند.

۳، ۵. هسته اتوم Atomic nucleous

تامسن در سال ۱۸۹۸ از نتایج تحقیقات خویش به این نتیجه رسید که اتوم‌ها از ذرات چارج‌دار تشکیل گردیده اند. طبق مودل تامسن اتوم عبارت از یک ساحه چارج‌دار مثبت است که در آن ذرات چارج‌دار منفی نیز مانند کشمش در پودینگ یا فرنی جا به جا گردیده اند. در صورتیکه مودل اتومی تامسن درست باشد در آن صورت ورقه نازک فلزی عبارت از قشری است با چارج برقی مثبت که دارای الکترون‌ها نیز می‌باشد و دسته شعاعات ∝ از آن بدون ممانعت عبور می‌نمایند. در سال ۱۹۰۹ رادرفورد و همکارانش تجربه را روی دست گرفتند که در آن از یک منبع رادیو اکتیف ذرات ∝ به طرف یک ورقه نازک طلا سوق داده می‌شد در عقب ورقه طلا یک سکرین (پرده) متحرک که توسط ZnS پوشانیده شده بود قرار داده بود. این ورق مسیر شعاعات الفا و بیتا را که به ورقه اصابت می‌کرد مشخص می‌نمود، زیرا در اثر اصابت اشعه ∝ به آن جرقه تولید می‌گردید. با فرستادن شعاعات ∝ به طرف ورقه طلا مشاهدات آتی را می‌توان خاطر نشان ساخت:

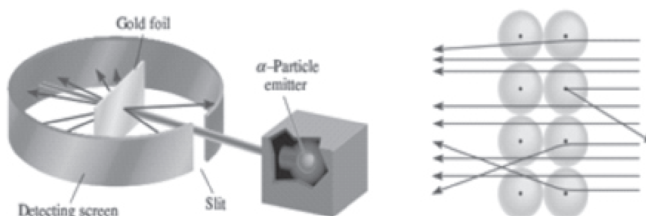


شکل (۳- ۳). ساختمان اتوم به اساس تجربه رادرفورد

۱- عده از شعاعات الفا بعد از برخورد با ورقه نازک طلا به زاویه کوچک منحرف گردیده (انحراف جزیی) و عده دیگر هم به زوایای بزرگ (انحراف بزرگ) از مسیر اصلی خود منحرف می‌شوند. این موضوع را می‌توان با فرض اینکه اتوم در مرکز خود دارای چارج مثبت است که به نام هسته یاد می‌گردد از اثر همین چارج مثبت است که ذرات چارج‌دار مثبت ∝ را دفع نموده و منحرف می‌سازد.

۲- تعداد زیادی از شعاعات ∝ بدون انحراف از مسیر اولی خود از ورقه نازک طلا عبور می‌نماید. این امر واضح می‌سازد که قسمت بیشتر از ساحه اطراف هسته اتوم خلا است. همچنان از اینجا نتیجه می‌گردد که اتوم در مجموع جامد و سخت نیست.

۳- تعداد شعاتی که از مسیر اصلی خود دوباره به سمت اولی منحرف می‌گردد بسیار اندک است. حجمی که هسته آنرا اشغال نموده است یک بخش کوچکی از کل حجم اتوم را تشکیل می‌دهد.



شکل (۳ - ٤). نتایج تجربه رادرفورد

۴- با در نظرداشت تجربه بالا که بمباردمان ورقه نازک طلایی توسط ذرات ∝ را در رابطه به مودل هستوی اتوم مورد مطالعه قرار گرفته بود ذیلاً بیان نمود:

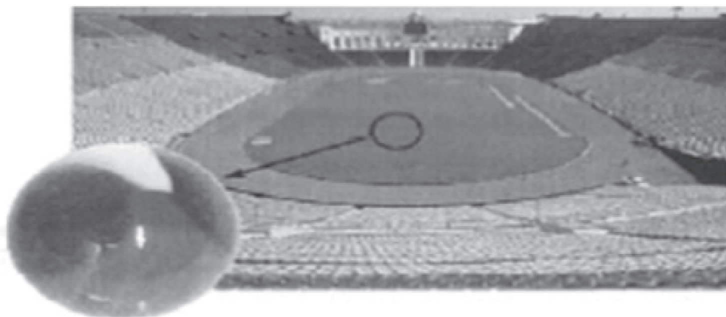
a. هر اتوم از یک هسته متکاثف و وزین که دارای چارج مثبت بوده ساخته شده است که در مرکز اتوم قرار دارد. در هسته دو نوع ذرات موجود است پروتون‌ها داری چارج مثبت و نیوترون‌ها بدون چارج از همین باعث است که هسته دارای چارج مثبت می‌باشد.

b. الکترون دارای چارج منفی بوده و به اطراف هسته در مدارهای مختلف در حرکت می‌باشند و از آنجایی که اتوم‌ها از لحاظ چارج برقی خنثا اند بناً تعداد الکترون‌ها مساوی به تعداد پروتون‌ها می‌باشد. الکترون‌ها به مثابه سیارات به اطراف هسته در حرکت می‌باشند به همین خاطر نظریه رادرفورد را به نام نظریه منظومه شمسی یاد می‌نماید.

c. از اینکه در هسته ذرات پروتون‌ها و نیوترون‌ها قرار دارند بناً کتله هسته مساوی به حاصل جمع کتله‌های تمامی پروتون‌ها و نیوترون‌ها در آن است. هرگاه از کتله‌ها الکترون‌هایی که به اطراف هسته در حرکت اند انصراف به عمل آید در این صورت کتله اتوم‌ها در هسته متمرکز است.

d. جسامت و حجم هسته در مقایسه با حجم تمامی اتوم بیسار کوچک است.

e. فضای اطراف هسته را خلا تشکیل می‌دهد.



شکل (۳ - ٥). مقایسه حجم هسته اتوم با حجم اتوم

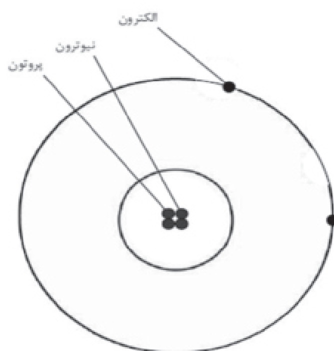
۳، ٦. نمبر اتومی Atomic number

نمبر اتومی عناصر (z) می‌تواند به طریقه مختلف تعریف گردد:

نمبر اتومی یک عنصر عبارت از تعداد چارج‌های مثبت در هسته اتوم است. بـه عبـاره دیگـر نمبـر اتـومی عبارت از تعداد پروتون‌های (p) موجود در هسته اتوم است یا بـه عبـاره دیگـر نمبـر اتـومی عبـارت از تعـداد الکترون‌های (e) است که به اطراف هسته اتوم در مدارهای مختلـف در حرکـت انـد در نهایـت نمبـر اتـومی عبارت از موقعیت عنصر در سیستم پریودیک عناصراست کـه از هایـدروجن آغـاز مـی‌شـود. در نتیجـه گفتـه می‌توانیم که: z=p=e

در سال ۱۹۱۳ ساینس دان انگلیسی به نام موزلی با مطالعه سپکتر شعاعات رونتگـین بـه دسـت آمـده از فلزات مختلف دریافت که فریکونسی خطوط یک سلسله داده شده با نمبر اتومی (z) عنصر در ارتبـاط خطـی ذیل قرار دارد:

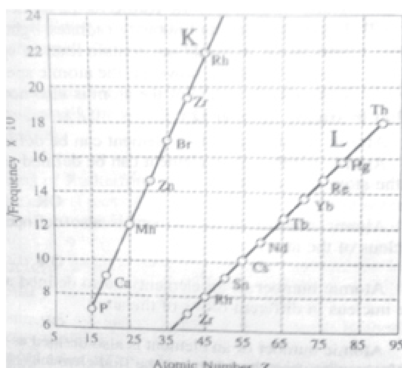
$$\sqrt{\nu} = a(Z - b)$$



شکل (۳ – ٦). ذرات اساسی اتوم

در رابطه بالا b و a کمیت‌های ثابت می‌باشند. معادله فوق یک معادله خطی بوده، زیر از زمانی که موزلی گراف وابستگی $\sqrt{\nu}x10^{8}$ را در محور y و نمبر اتومی (Z) عنصری که شعاعات رونتگین از آن حاصل گردیده بود در محور x قرار داد.

موصوف خط مستقیم را حاصل نمود شکل (۳ – ۷)



شکل (۳ – ۷). وابستگی نمبر اتومی با فریکونسی اشعه ایکس

عالم مذکور وابستگی بین $\sqrt{\nu}x10^{8}$ و وزن اتومی را نیز رسم نمود که در آن‌صورت وابستگی مذکور خط مستقیم را ترسیم نمی‌کند. طبق قانون موزلی خواص عناصر توسط نمبر اتومی آنها مشخص می‌گردد نه به وسیله وزن اتومی. این بدان معنا است که ترتیب یا قرار گرفتن عناصر در جدول با در نظرداشت ازدیاد نمبر اتومی آنها صورت می‌گیرد نه به اساس ازدیاد وزن اتومی که مندلیف گفته بود.

۳، ۷. نیوترون Neutrons

اصطلاح نیوترون به معنای نه آن و نه این است، به عباره دیگر چیز بین‌البینی، یعنی خنثا می‌باشد. موجودیت آن در هسته برای بار اول توسط همکار رادرفورد به نام چادویک در سال ۱۹۳۲ تثبیت گردید. چادویک معلوم نمود که در اثر بمباردمان اتوم‌های Be توسط اشعه الفا در پهلوی اتوم‌های کاربن ذرات بدون چارج به نام نیوترون‌ها نیز پخش می‌گردد.



$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n$$

۳، ۸. ذرات اساسی Basic particles

مطالب فوق ارائه شده نشان داد که هسته اتوم‌های متشکل از پروتون‌ها و نیوترون‌ها می‌باشد تعداد پروتون‌ها نمبر اتومی را تشکیل می‌دهد. پروتون‌ها و نیوترون‌ها را به نام ذرات هستوی یا نکلویین‌ها نیز یاد می‌نمایند. مجموعه پروتون‌ها و نیوترون‌ها نمبر کتلوی را تشکیل می‌دهد.

ایزوتوپ‌ها عبارت از نکلوئیدهایی اند که نمبر اتومی شان یکسان و تعداد نیوتروتون‌های شان متفاوت باشد. از آنجایی که خواص کیمیاوی عناصر توسط چارج هسته و ساختمان الکترونی مشخص می‌گردد و کتله چندان اثری بالای آن نمی‌گذارد، بناً عملکرد کیمیاوی ایزوتوپ‌ها یکسان است؛ طور مثال $^{1}_{1}H$ و $^{2}_{1}H$ هردو دارای یک یک پروتون بوده، ولی پروتیم در هسته خود نیوترون نداشته در حالیکه دیترون دارای پروتون و نیوترون در حجم نهایت کوچک هسته قرار دارند و الکترون‌ها به قسم ابر به اطراف هسته موقعیت دارند.

۳، ۹. سپکتراتوم (Atomic specter)

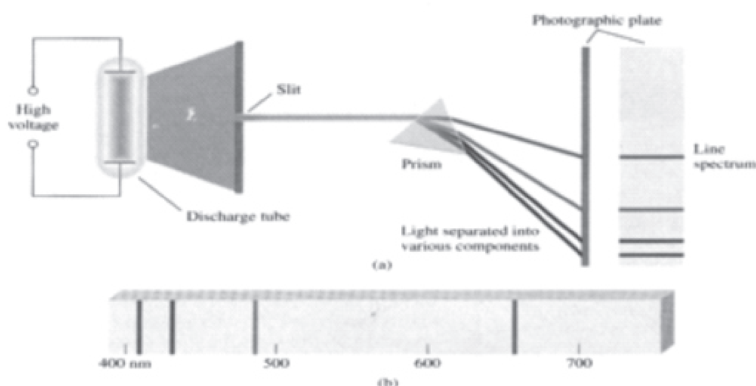
عبور نوری که از جسم جامد و یا مایع داغ حاصل شده است از طریق یک منشور و یا شیشه در پرده‌ای که عقب این منشور قرار دارد سپیکتر متمادی یا طیف متمادی حاصل می‌گردد که تمام رنگ‌های کمان رستم (Rain bow) در قسمت‌های قابل دید آن دیده می‌شود، این پدیده نشان می‌دهد که شعاعات پخش شده از ماده جامد و یا مایع داغ از امواج الکترومقناطیسی که دارای تمام فریکونسی‌های مجوز می‌باشد، تشکیل گردیده است. امواج با داشتن فریکونسی‌های مختلف به عین اندازه انکسار نمی‌کنند، بناً در قسمت‌های مختلف سکرین قرار می‌گیرند. باید خاطر نشان ساخت که شعاعاتی که از جسم داغ گاز و یا بخار پخش می‌گردد برخلاف شعاعات پخش شده توسط جسم جامد و یا مایع داغ طول موج‌های معین را در بر می‌گیرند. به همین اساس به عوض سپکتر متمادی در پرده عقب منشور سلسله از خطوط رنگه مجزا از همدیگر ظاهر

می‌گردند. تعداد خطوط و موقعیت آنها مربوط به گاز و یا بخار می‌باشد این سپیکتر به نام سپیکتر خطی یاد می‌گردد.

۳، ۱۰. انواع سپکترها

۱- سپکتر پیوست یا مسلسل: هرگاه نور آفتاب و یا لامپ برقی از طریق یک سوراخ خورد به منشور پخش گردد در پرده عقب منشور نوار یا خطوط به مشاهده می‌رسد که دارای رنگ‌های جداگانه خالص می‌باشد. مجموعه از این رنگ‌ها مطابقت به شعاعات قابل دید تمام طول موج‌ها می‌نماید که به نام سپکرپیوست یا مسلسل یاد می‌شود.

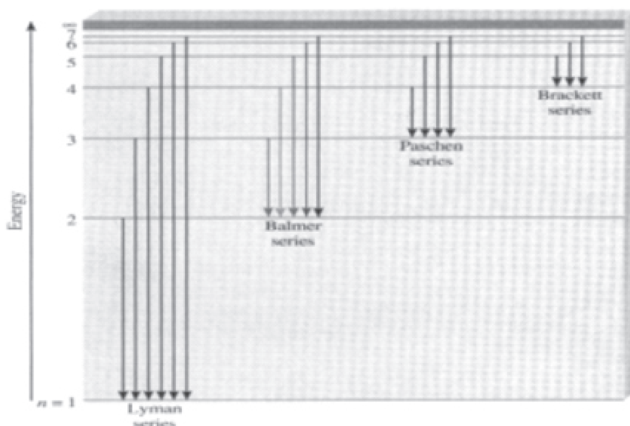
۲- سپکتر انتشاری یا خطی: هرگاه منبع نور از یک تیوپی که حاوی یک عنصر به حالت گاز باشد در این صورت سپکتری تشکیل می‌شود که خطوط آن دارای رنگ‌های متفاوت در زمینه سیاه (بکروند سیاه) می‌باشد، چنین سپکتر به نام سپکتر خطی یا انتشاری یاد می‌گردد.



شکل (۳ – ۸). سپکتراتوم هایدروجن

سپکتر جذبی در نتیجه عبور نور سفید که دارای تمام طول‌های موج در ساحه قابل دید بوده از ماده به دست می‌آید مواد نورهای با طول‌های موج معین را جذب نموده که در نتیجه تشکیل خطوط سیاه را می‌نماید. برای توضیح نمودن سپکترها از وسیله به نام سپکتر و متر استفاده می‌شود. دیده می‌شود که سپکتر خطی هایدروجن از چندین گروپ خطوط یا سلسله‌ها تشکیل گردیده است، این سلسله‌ها به نام‌های کاشفین آنها نامگذاری شده اند. در سلسله‌ها در امتداد ساحه فریکونسی بلند سپکتر فاصله بین فریکونسی‌های خطوط مجاور کاهش یافته و در نهایت با هم مدغم می‌گردند و در نتیجه سپکتر پیوست را تشکیل می‌دهند. سپکترهای جذبی هر ماده می‌تواند حاصل گردد در صورتیکه به این یا آن طریقه اتوم‌های آن تحریک گردد در شکل ذیل نشان داده شده است که در اثر انتقال الکترون از اقشار بیرونی به اقشار داخلی در سپکتر انتشاری هایدروجن خطوط ایجاد می‌گردد که به نام سلسله‌ها یاد می‌گردد. در صورت انتقال الکترون از سایر

سویه‌های بیرونی به قشر اول n=1 خطوط نمایان می‌گردد که به نام سلسله لایمن series lyman، به همین ترتیب سلسله بالمر Balmer در صورت انتقال الکترون از سویه‌های بیرونی به سویه دومی n=2 ایجاد می‌شود به همین ترتیب سلسله‌های پشین Paschen بریکیت Brackett و پفوند Pfound در صورت انتقال الکترون‌ها از مدارهای بیرونی ۳، ۴، ۵ حاصل می‌شوند.



شکل (۳ – ۹). سلسله‌های خطوط سپکتر

از رابطه ذیل می‌توان غرض محاسبه طول موج نورهای مختلف که در اثر انتقال الکترون از یک سویه به سویه دیگر صورت می‌گیرد استفاده شود.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

در رابطه فوق R_H– ثابت ریدبرگ است که قیمت آن $1.09677x10^5\ cm^{-1}$ است. n_iوn_f قیمت‌های تام داشته و در هر صورت $n_i > n_f$ است. هرگاه $n_f = 1$ باشد n_i قیمت‌های ۲، ۳، ۴ را به خود می‌گیرد، طول موج‌های محاسبه شده مطابقت به خطوط سپکتر هایدروجن در ساحه ماورای بنفش می‌نماید و اما در صورتیکه n_f بزرگ از ۲ باشد طول موج خطوط سپکتر مطابقت به ساحه مادون سرخ می‌نماید.

۳، ۱۱. تیوری معاصراتومی

نظریات میخانیک کوانتم به اساس خواص دوگانه ذروی- موجی فوتون و تطبیق آن بالای تمام ذرات میکرو از جمله الکترون ارائه می‌گردد. خواص ذروی فوتون توسط معادله پلانک به شکل ذیل ارائه شده می‌تواند:

$$E=h\nu \quad (1)$$

در این رابطه E انرژی، نیو (ν) فریکونسی و h ثابت پلانک است. رابطه فوق نشان می‌دهد که فوتون غیر تقسیم شدنی است و خواص موجی فوتون را با استفاده از رابطه ذیل نشان می‌دهیم.

$$\nu\lambda=c \qquad (2)$$

λ طول موج فوتون، نیوفریکونسی (ν) وc سرعت نور است. در رابطه فوق λ طول موج فوتون با فریکونسی ν وسرعت c انتشار آن گره خورده اند، پس نتیجه می‌شود که فوتون خواص موجی دارد.

از روابط ۱ و ۲ رابطه بین خواص موجی و خواص ذروی، یعنی ارتباط بین E و λ برقرار می‌گردد:

$$E=\frac{hc}{\lambda} \qquad (3)$$

از جانب دیگر می‌دانیم که فوتون با داشتن انرژی E دارای کتله m بوده و با در نظرداشت رابطه انشتاین $E = mc^2$ داریم که:

$$mc^2=\frac{hc}{\lambda} \qquad (4)$$

$$\lambda=\frac{h}{mc} \qquad (5)$$

چون حاصل ضرب سرعت و کتله به نام امپولس یاد می‌گردد، پس داریم که:

$$\lambda=\frac{h}{p} \qquad (6)$$

معادله فوق معادله Debroglie را نشان می‌دهد. معادله اخیر نه تنها مربوط به فوتون بوده، بلکه مربوط به الکترون نیز می‌گردد. دیبروگلی Debroglie در سال ۱۹۲۴ توضیح نمود که الکترون خواص دوگانه موجی و زروی می‌باشد. بنابر این معادله دیبروگلی برای الکترون شکل ذیل را به خود می‌گیرد:

$$\lambda=\frac{h}{mv}$$

یادآور می‌شویم که معادله دیبروگلی اساس میخانیک کوانتم را تشکیل داده که در سال ۱۹۲۷ تجربتاً ثابت گردیده است.

نظریات دیبروگلی به عالم اطریشی به نام Schr?denger اجازه داد تا معادله را که حرکت موجی الکترون را در اتوم هایدروجن را ترسیم می‌نماید به کار ببرد که معادله مذکور شکل ذیل را دارا می‌باشد:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial Z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E-E_p\right)\psi=0$$

در معادله فوق سه حد اولی دیفرنسیال مرتبه دوم تابع موجی Ψ به اساسکواردینات x,y,z می‌باشد، که معمولاً به شکل $\Delta^2\psi$ نشان داده می‌شود. m کتله الکترون، h ثابت پلانک، E انرژی مجموعی و E_p انرژی پوتانسیالی الکترون است. حل معادله شرویدنگر مشکلات ریاضیکی خود را دارد، ولی با آنهم برای اتوم‌های یک الکترونه مانند هایدروجن، He^+، H_2^{2+} به صورت دقیق حل گردیده است.

با حل نمودن معادله شرودینگر قیمت‌های تابع ψ که احتمال موجودیت الکترون را در یک حجم کوچک در نزدیک هسته و همچنان حالت‌های ممکنه انرژیکی الکترون را مشخص می‌سازد به دست می‌آید.

احتمال موجودیت الکترون در یک حجم کوچکی از فضا مستقیماً متناسب به مربع امپلیتود موج و یا مربع تابع موجی $|\psi|^2$ می‌باشد. واضح است که به قیمت‌های مختلف Ψ یعنی $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3..........\Psi_n$ انرژی‌های $E_1, E_2, E_3......E_n$ مطابقت می‌نماید. تابع موجی Ψ عبارت از مقیاس امپلیتود موج الکترونی در یک حجم کوچکی از فضا با کواردینات x,y,z و $|\psi|^2$ احتمال موجودیت الکترون را در موقعیت معین با

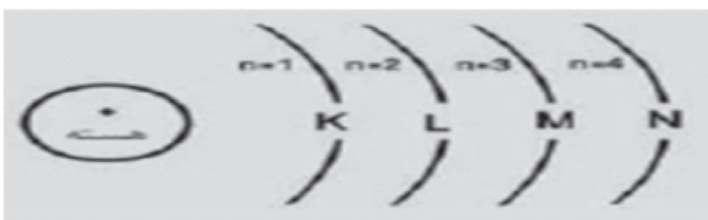
کواردینات x,y,z تعیین می کند.

احتمال موجودیت الکترون وابسته به حالت انرژیکی آن است. الکترون می‌تواند در هر قسمت از فضای اطراف هسته وجود داشته باشد، ولی به هر اندازه‌ای که قیمت $|\psi|^2$ بزرگ باشد الکترون بیشتر وقت را در آن موقیعت گذشتانده و انرژی آن اصغری می‌باشد. آنعده از موقیعت‌هایی که قیمت $|\psi|^2$ در آنها اعظمی باشد به نام اوربیتال الکترونی و یا هم ابر الکترونی (Orbital) اتوم یاد می‌شود.

از حل معادله شرودینگر اعداد کوانتم حاصل می‌گردد که عبارت اند از:

۳، ۱۲. عدد کوانتم اصلی

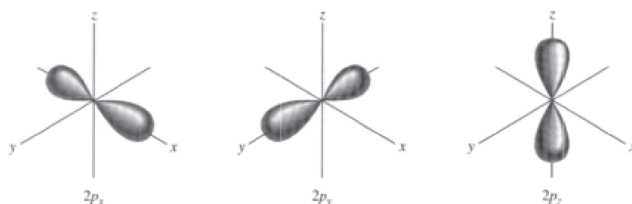
عدد کوانتم اصلی سویه انرژیکی الکترون را مشخص نموده و قیمت‌های تام ۱ الی لایتناهی را به خود می‌گیرد. علاوه بر این همین قیمت شعاع نسبی ابرهای الکترونی را نیز مشخص می‌سازد. در صورتی که n=1 باشد سویه انرژیکی اساسی بوده و الکترون کمترین انرژی را دارد. در گذشته‌ها سویه‌های انرژیکی به حروف K,L,M,N نشان داده می‌شد.

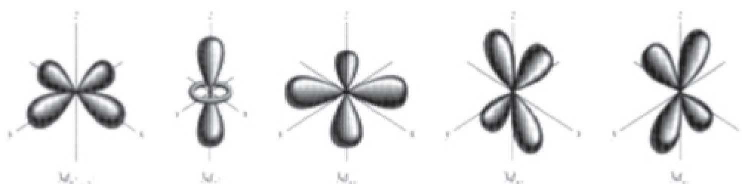


شکل (۳ - ۱۰) سویه‌های انرژیکی

۳، ۱۳. عـدد کوانتم اوربیتال فرعی (l)

عدد کوانتم فرعی قیمت‌های (n-1)..................0 را به خود می‌گیرد: ℓ=1,2,3....(n-1) عدد کوانتم فرعی (l) انرژی الکترون را در سویه فرعی نشان می‌دهد، زیرا سویه‌های اصلی به نوبه خود به سویه‌های فرعی تقسیم می‌گردد، چون سپیکتر که انتقال الکترون را از یک سویه به سویه دیگر تمثیل می‌نماید از چندین خطوط با هم نزدیک تشکیل گردیده است.





شکل (۳ - ۱۱). اشکال اوربیتال‌ها

در صورت $n=1$ صرف یک خط به مشاهده می‌رسد. به همین ترتیب خط $n=2$ از دو خط و $n=3$ از سه خط و به همین ترتیب یعنی تعداد سویه‌های فرعی مساوی به n است. بدین ترتیب این امر نشان می‌دهد که با آنکه الکترون‌ها در عین سویه انرژیکی هم قرار داشته باشند انرژی شان از هم متفاوت می‌باشد.

عدد کوانتم فرعی شکل اوربیتال را نیز مشخص می‌سازد، سویه‌های فرعی کوانتم را به حروف s,p,d,f نشان می‌دهد، که مطابقت به قیمت‌های l مساوی به 0,1,2,3 می‌نماید. صرف اوربیتال S کروی بوده، ولی اوربیتال‌های دیگر اشکال مختلف را دارا اند، که تعداد این اوربیتال‌ها توسط عدد کوانتم مقناطیسی تثبیت می‌گردد.

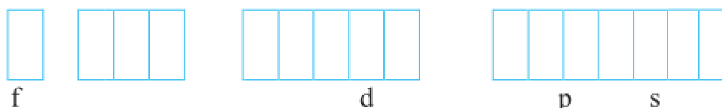
۳، ۱٤. عدد کوانتم مقناطیسی (m)

عدد کوانتم مقناطیسی وابسته به عدد کوانتم فرعی l بوده و می‌تواند قیمت‌های $+\ell$ 0و$-\ell$ را به خود بگیرد. تعداد اوربیتال‌های فرعی با قیمت‌های داده شده l مساوی به $(2l+1)$ می‌گردد. بدین ترتیب با استفاده از عدد کوانتم m وضعیت الکترون و یا ابر الکترونی در ساحه مقناطیسی مشخص می‌گردد. معلوم گردیده است که اوربیتال s دارای تناظر کروی می‌باشد. سویه فرعی p در ساحه مقناطیسی به سه خط با هم نزدیک تقسیم می‌گردد و این نشان می‌دهد که اوربیتال p در ساحه مقناطیسی سه موقعیت را به خود می‌گیرد که عبارت از استقامت‌های محورهای x,y,z اند.

سویه فرعی d در ساحه مقناطیسی ۵ خط با هم نزدیک را نشان می‌دهد، یعنی اوربیتال‌های d پنج موقعیت مختلف را در فضا اختیار می‌نماید، که به نام $dxy, dxz, dyz, dz^2, dx^2-y^2$ یاد می‌گردد.

اوربیتال‌های عین سویه انرژیکی که موقعیت‌های مختلف را در ساحه مقناطیسی اختیار می‌نمایند به نام اوربیتال‌های هم سویه یاد می‌گردند.

اوربیتال‌ها را به شکل سمبولیک به یک مربع کوچک نشان می‌دهند. بنابر این سویه فرعی s از یک مربع و سویه فرعی p از سه مربع و به همین ترتیب سویه‌های d و f بالترتیب از ۵ و ۷ مربع تشکیل گردیده اند.



بالاخره با در نظرداشت سویه اصلی و فرعی و همچنان اشکال اوربیتال‌ها و همچنان تعداد الکترون در

آنها به شکل nl^x نشان داده می‌شود که در اینجا n عدد اصلی کوانتم، l عدد فرعی و x تعداد الکتـرون را در سویه فرعی نشان می‌دهد. در جدول ذیل قیمت‌های عدد کوانتم اصلی و در مطابقت به آن عدد کوانتم فرعی و مقناطیسی نشان داده شده است.

عـدد کـوانتم اصـلی (n)	عددکوانتم فرعی (l)	اوربیتال‌ها
1	0	1s
2	0 1	2s 2p
3	0 1 2	3s 3p 3d
4	0 1 2 3	4s 4p 4d 4f

همچنان

عدد کوانتم فرعی (l)		عددکوانتم مقناطیسی(m) -l.....0.....+l	تعداد اوربیتال‌ها
l=0	0	0	s-orbital
l=1	1	-1...0...+1	p-orbital
l=2	2	-2, -1, 0 , +1 ,+2	d-orbital
l=3	3	-3. -2 -1 0+1 +2 +3	f-orbital

۳، ۱۵. عدد کوانتم سپین (Spin quantum number)

عدد کوانتم سپین را به m_s و یا به s نشان می‌دهند که سپین به معنای چرخش و یا دور خوردن است، بناً سپین چرخش الکترون را به دور محور ذاتی آن نشان می‌دهد. چرخش الکترون به دور محور خودش می‌تواند هم جهت با عقربه ساعت و یا مخالف آن باشد، بناً عدد کوانتم سپین یا قیمت $+\frac{1}{2}$ و یا هـم قیمـت $-\frac{1}{2}$ را به خود می‌گیرد.

۳، ۱٦. پرنسیپ پاولی (Pauli Principe)

این پرنسیپ در سال ۱۹۲۵ توسط عالم سویسی به نام پاولی طرح و فورمول‌بندی گردید که مطابق به آن در یک اتوم برای دو الکترون هر چهار عدد کوانتم شان مساوی نمی‌باشد. این بدان معنا است که اگر در یـک اتوم برای دو الکترون قیمت‌های m,n,l شان مساوی باشد قیمت‌های s برای شان متفاوت مـی‌باشـد. پـس نتیجه می‌شود که در هر اوربیتال دو الکترون با سپین‌های مخالف قرار گرفته می‌توانند.

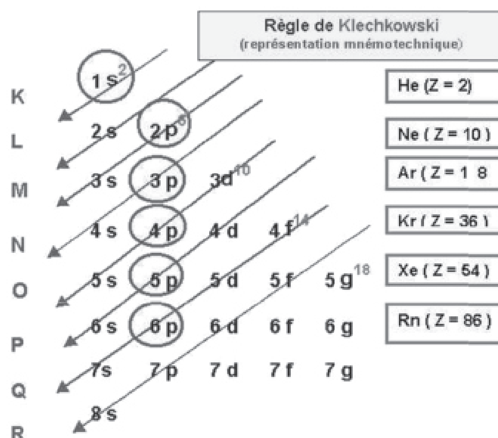
۳، ۱۷. ساختمان الکترونی اتوم‌های چندین الکترونی

چنانچه قبلاً ذکر گردید برای هر عدد کوانتم اصلی چندین قیمت l مطابقت می‌نماید. هر سویه انرژیکی n

به سویه‌های فرعی که به هر کدام شان قیمت‌های l مطابقت می‌نماید تقسیم می‌گردد، به عباره دیگر یک سویه اصلی به اوربیتال‌ها منشعب می‌گردد. گروپی از اوربیتال‌هایی که دارای عین عدد کوانتم اصلی باشند به نام قشر الکترونی یاد می‌گردد. قشر الکترونی با $n=1$ به نام قشر K، قشر الکترونی با $n=2$ به نام قشر L..... و به همین ترتیب قشرهای M, N, O, P, Q یاد می‌گردند. قشر فرعی عبارت از گروپی از اوربیتال‌هاییست که هم دارای n و هم دارای l مساوی باشد. مثلاً: 3p که قیمت n برایشان ۳ و قیمت l برای شان مساوی به یک است. تقسیمات الکترون‌ها به اوربیتال‌ها توسط دو فکتور معین می‌گردد: اولاً در یک اتوم غیر تحریک شده الکترون‌ها طوری اوربیتال‌ها را اشغال می‌نمایند که کمترین انرژی را داشته باشد. قرار گرفتن الکترون‌ها به شکل دیگر باعث تحریک اتوم گردیده که بعد از پخش انرژی به حالت اولی خود بر می‌گردد. ثانیاً با در نظرداشت پرنسیپ پاولی دو الکترون در یک سویه انرژیکی دارای هر چهار عدد کوانتم مساوی نمی‌باشد.

برای نمایش تقسیمات الکترون‌ها به اوربیتال‌ها مناسب است تا از جعبه و یا حجره کوانتی استفاده شود. هر حجره نمایندگی از اوربیتال نموده و گنجایش دو الکترون را دارد که سپین‌های شان مخالف‌الجهت می‌باشد. الکترون‌ها را به $(\uparrow)$ نمایش می‌دهند. اگر سمت تیر بالا باشد قیمت $s=+\frac{1}{2}$ و اگر سمت تیر پایین باشد $(\downarrow)$ قیمت $s=-\frac{1}{2}$ است.

سویه فرعی s دارای یک حجره، سویه p دارای سه حجره، سویه d دارای ۵ حجره و f دارای ۷ حجره می‌باشد.



شکل (۳ – ۱۲). سویه‌های انرژیکی اصلی و فرعی به اساس قاعده کلچکوفسکی

ترتیب پر شدن اوربیتال‌ها با در نظرداشت قاعده کلچکوفسکی (Klachkovsky) عملی می‌گردد که قرار ذیل است:

1s<2s<2P<3s<3P<4s<3d<4P<5s<4d<5P<6s<5d<4f<6P<7s<5f<6

اشغال اوربیتال‌های هم سویه توسط الکترون‌ها به اساس قاعده هوند عملی می‌گردد که مطابق به آن اوربیتال‌های هم سویه ابتدا به شکل تاقه و بعداً به شکل جوره‌یی توسط الکترون پر می‌شوند. به عباره دیگر مجموعه کوانتم سپین برای الکترون یک سویه فرعی باید اعظمی باشد.

۳. ۱۸. قاعـده کلچکوفسکی (Klachkovsky)

از دو سویه انرژیکی سویه دارای انرژی بیشتر است، یعنی بعداً اشغال می‌گردد که مجموعه کوانت‌های اصلی و فرعی آن $(n+l)$ برایش بزرگ باشد.

سویه ها	N	l	$n+l$
4s	4	0	4
3d	3	2	5

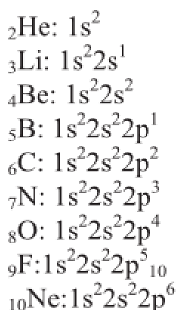
در صورتیکه این مجموعه برای دو سویه دارای عین قیمت باشد در آن‌صورت سویه دارای انرژی بیشتر است که قیمت n برایش بزرگ باشد.

به طور مثال: سویه‌های 3d، 5d، 4s و 4f را با هم مقایسه می‌نماییم که کدام یکی اولتر و کدام یکی بعداً توسط الکترون‌ها اشغال می‌گردد.

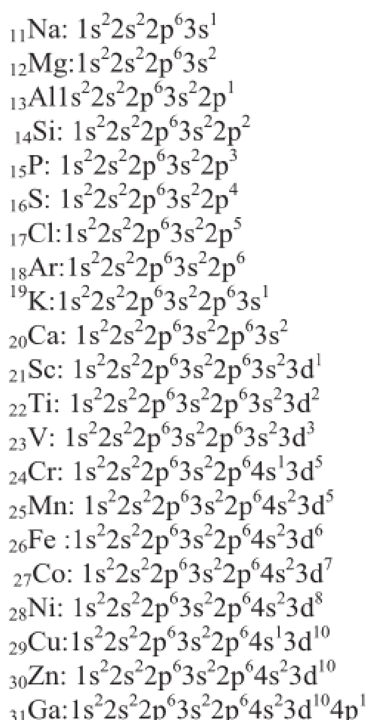
پس گفته می‌توانیم که سویه 4s نسبت به سویه 3d در سطح پایین انرژی قرار دارد، یعنی 4s<3d. به همین ترتیب اگر سویه‌های 4f و 5d را باهم مقایسه کنیم:

سویه ها	N	l	$n+l$
4f	4	3	7
5d	5	2	7

چنانچه از جدول بالا دیده می‌شود مجموعه $n+l$ برای دو سویه 4f و 5d مساوی به ۷ است، پس در این صورت سویه در سطح بالای انرژی قرار می‌گیرد که قیمت n برایش بزرگ است، لذا نتیجه می‌شود که 4f<5d است. اینک ساختمان الکترونی بعضی از اتوم‌ها، یعنی تقسیمات الکترون‌های شان به اوربیتال‌ها در ذیل نشان داده شده است:



$_2He: 1s^2$
$_3Li: 1s^2 2s^1$
$_4Be: 1s^2 2s^2$
$_5B: 1s^2 2s^2 2p^1$
$_6C: 1s^2 2s^2 2p^2$
$_7N: 1s^2 2s^2 2p^3$
$_8O: 1s^2 2s^2 2p^4$
$_9F: 1s^2 2s^2 2p^5 {}_{10}$
$_{10}Ne: 1s^2 2s^2 2p^6$



$_{11}$Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

$_{12}$Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

$_{13}$Al $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^1$

$_{14}$Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^2$

$_{15}$P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^3$

$_{16}$S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^4$

$_{17}$Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^5$

$_{18}$Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6$

^{19}K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 3s^1$

$_{20}$Ca: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 3s^2$

$_{21}$Sc: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 3s^2 3d^1$

$_{22}$Ti: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 3s^2 3d^2$

$_{23}$V: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 3s^2 3d^3$

$_{24}$Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 4s^1 3d^5$

$_{25}$Mn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 4s^2 3d^5$

$_{26}$Fe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 4s^2 3d^6$

$_{27}$Co: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 4s^2 3d^7$

$_{28}$Ni: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 4s^2 3d^8$

$_{29}$Cu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 4s^1 3d^{10}$

$_{30}$Zn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 4s^2 3d^{10}$

$_{31}$Ga: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$

تمرینات

۱. اوربیتال‌ها را تعریف کنید و هم بگویید که یک اوربیتال به طور اعظمی چند الکترون را گرفته می‌تواند؟

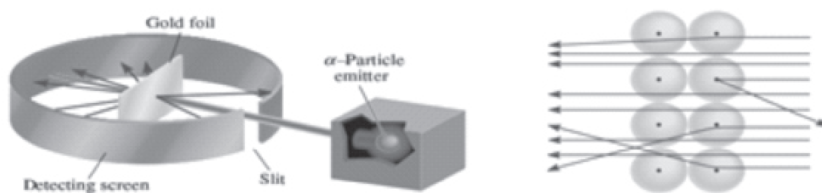
۲. پرنسیب پاولی (PrincipePauli) را توضیح کنید و پرنسیب مذکور را بالای عنصر Li , Mg و O تطبیق نمایید؟

۳. برای سویه‌های اصلی ذیل، قیمت سویه‌های فرعی و مقناطیسی را تحریر دارید:

قیمت m	قیمت l	قیمت n
		n=1
		n=2
		n=3
		n=4

۴. قاعده کلچکوفسکی (Klachkovsky) را بیان نموده و بالای عنصر K , Cr و Fe تطبیق نمایید؟

۵. در مورد تجربه ذیل معلومات ارائه دارید:



شکل (۳ – ۱۳). تجربه رادرفورد

فصل چهارم

سیستم پریودیک عناصر

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	+	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

(جدول دوره‌یی عناصر)

اهداف آموزشی

- هدف از ایجاد جدول دوره‌یی عناصر
- کارکرد علمای مختلف در مورد ایجاد سیستم پریودیک
- اساس نظریات مندلیف راجع به ایجاد سیستم پریودیک
- تفاوت نظریات مندلیف و موزلی
- تغییرات خواص عناصر در گروپ‌ها و پریودها
- تعیین موقعیت عناصر در جدول با در نظرداشت ساختمان الکترونی

٤، ١. تاریخچهٔ سیستم پریودیک عناصر

تغییر متناوب خواص عناصر کیمیاوی یکی از قوانین عمومی و اساسی کیمیا بـه شـمار مـی‌رود. از قـانون پریودیک در تمام عرصه‌های کیمیا استفاده به عمل می‌آید.

علمای ادوار مختلف تاریخ تلاش به خرج دادند تا قوانین طبعی را کشف نمایند. علمـای کیمیـا در شـروع قرن ۱۹ معلومات محدود راجع به اوزان اتومی و خواص عناصری که امروز معلوم اند در اختیار داشتند.

یکـی از تـلاش‌هـای انجـام شـده غـرض دریافـت قانونمنـدی راجـع بـه خـواص عناصـر را تشـکیل تریادهای (Triads) عناصر، یعنی گروپ‌های از سه عنصر بود که داری خواص کیمیاوی مشـابه بودنـد. ایـن تریادها از بین عناصر معلوم آن وقت در سال ۱۸۲۹ توسط عالمی بـه نـام دوبرنیـر طـرح گردیـد. ایـن عـالم خاطرنشان نمود که در اوزان آتومی تریاد Cl,Br,I و Li, Na, و K یک قانونمندی معین موجود اسـت. طـور مثال وزن اتومی سودیم تقریباً مساوی به اوسط از اوزان اتومی Li و K است. همچنان وزن اتومی برومین Br (۸۰) تقریباً مساوی به نیمی از مجموعه اوزان اتومی Cl (35,5) و I (127) است با وجـود آنکـه بعـداً معلـوم گردید که این اتفاقات تصادفی بوده، ولی جستجو به دریافت قانونمندی در رابطه به خواص عناصر ادامه یافت:

بعد از سال ۱۸۶۰ دقت در اندازه‌گیری اوزان اتومی معلوم آن زمـان بیشـتر گردیـده و امکـان آنـرا میسـر ساخت تا عناصر با در نظرداشت اوزان اتومی نسبی شان که یکی از خواص اساسی عناصـر بـه شـمار مـی‌رود مرتب گردند. در سال ۱۸۶۳ جان نیولندس وانمود ساخت که بین عناصری که تریادها را تشکیل می‌داد تعـداد معینی از عناصر دیگر قرار دارد. موصوف که نه تنها کیمیادان، بلکه موزیک‌دان هم بود موجودیت عین فاصله بین عناصر تریاد را به نام قانون اوکتاها یاد نمود، که به اساس آن هر عنصر هشتمی خواص مشابه به عنصـر اول را دارد، یعنی عنصر هشتم خواص مشابه عنصر اول و عنصر نهم مشابهت به عنصـر دومـی و بـه همـین ترتیب. به این ترتیب مفکوره دوره‌یی بودن عناصر ایجاد گردید. این مفکوره در آینده نزدیک به نظریات دیگر عوض گردید.

جدول‌های نخست تناوبی عناصر که یاد آورنده جدول‌های دوره‌یی فعلی می‌باشند توسط دو عالم: مندلیف روسی و لوترمایر جرمنی مستقل از یکدیگر ترتیب گردید. این موضوع در سال ۱۸۶۹ رخ داد که در آن زمـان در حدود ۶۰ عنصر شناسایی گردیده بود. جدول مندلیف و لوتر مایر با قرار دادن عناصر به اساس ازدیـاد اوزان اتومی شان در قطارها ساخته شده بود. در جدول مندلیف جاهای خالی گذاشته شده بود کـه بعـداً بـا کشـف و شناسایی عناصر مربوطه می‌بایست پر می‌شد. مندلیف تا حدی در خالی ماندن بعضی از موقعیت‌ها معتقد بـود که به صورت مؤفقانه خواص بعضی از این عناصر کـه بعـداً کشـف گردیـده پیشـگویی شـده بودنـد. جـدول پریودیک ارائه شده مندلیف با گذشت زمان تغییرات را متحمل گردد، ولی اساس آن بدون تغییر باقی ماند.

پرنسیپ اصلی جدول دوره‌یی را قرار گرفتن عناصر با در نظرداشت ازدیاد وزن تشکیل می‌داد، در حالیکـه بعداً معلوم گردید که قرار گرفتن عناصر در جدول نه به اساس ازدیاد وزن آتومی، بلکه به اساس ازدیـاد نمبـر ترتیبی عناصر صورت گرفته است. بنابر همین دلیل فورمول‌بندی مدرن یا معاصر قانون پریودیـک قـرار ذیـل است. با قرار گرفتن عناصر به اساس ازدیاد نمبر اتومی آنها در جدول خواص فزیکی و کیمیاوی آنها تغییـرات

متناوب را نشان می‌دهند.

زمانیکه جدول پریودیک ساخته می‌شد گازات نتیجه هنوذ شناسایی نشده بودند، ولی بعد از آنکه آنها یکی پی دیگر کشف گردیدند آنها را در گروپ هشتم، یعنی بین هلوجن‌ها و فلزات القلی گروپ I قرار دادند. به این ترتیب به طرف راست جدول یک گروپ مکمل عناصر اضافه گردید. باید گفت که وزن اتومی نسبی Ar نسبت به وزن اتومی K که نباید در جنب عناصر گروپ گازات نجیبه قرار داده می‌شد در گروپ فلزات القلی جای گرفته است ولو پرنسیپ اصل مندلیف همان قرار گرفتن عناصر به اساس بلند رفتن وزن اتومی آنها می‌باشد در این صورت نقص گردیده است. عین موضوع در صورت اتوم‌های Te و I به مشاهده می‌رسد که وزن اتومی I در زیر Br و I در زیر سلفر قرار می‌گیرد در حالیکه خواص کیمیاوی آنها موقعیت‌های برعکس را دیکته می‌کند.

این موضوع را عالم انگلیسی به نام موزلی در سال ۱۹۱۴ حل و فصل نمود. نامبرده خاطرنشان ساخت که نمبر اتومی (تعداد پروتون‌ها در هسته) اهمیت بیشتر نسبت به وزن اتومی برای اتوم دارد. اختراع نامبرده مرحله آخری قانونمند ساختن سیستم پریودیک عناصر به شمار می‌رود. در سیستم پریودیک معاصر، عناصر به اساس بلند رفتن نمبر اتومی شان در جدول قرار گرفته اند.

٤، ۲. ساختمان سیستم پریودیک

در نیمه قرن اخیر تعداد زیادی از وریانت‌های مختلف جدول‌های دوره‌یی ارائه شده اند که اساس تمام آنها را قرار گرفتن عناصر در جداول به اساس ازدیاد نمبر اتومی تشکیل می‌دهد. یکتعداد از این جدول‌ها به شکل شپیرال و نوع دیگر شان حتا سه بعدی می‌باشند که از آنها می‌توان معلومات بیشتری حاصل نمود. از جمله وریانت‌های بسیار معمول جدول پریودیک جدول با پریودهای طویل است که به وسیله آن کرکتر پریودیک تغییرات ساختمان الکترونی اتوم‌ها خوب‌تر واضح می‌گردد.

عناصر کیمیاوی با قرار گرفتن خویش در جدول با در نظرداشت بلند رفتن نمبر اتومی شان قطارهای افقی را تشکیل می‌دهند که به نام پریود یاد می‌گردند.

پریودها عبارت از قطارهای افقی جدول اند که از فلز فعال آغاز و به گازات نجیبه ختم می‌گردد. جدول دوره‌یی دارای هفت پریود است که تعداد عناصر در آنها فرق می‌کند. کوتاه‌ترین پریود جدول را پریود اول تشکیل می‌دهد که دارای دو عنصر است و طویل‌ترین پریود دارای ۳۲ عناصر.

تعداد عناصر پریودها با استفاده از فورمول‌های ذیل تشخص می‌گردد:

$$\text{تعداد عناصر در پریودهای تاق} = \frac{(n+1)^2}{2}$$

$$\text{تعداد عناصر در پریودهای جفت} = \frac{(n+2)^2}{2}$$

n– در هر دو صورت نمبر پریود را ارائه می‌کند.

Li Be B C N O F Ne

شکل (٤ – ١). دوره (پریود) دوم جدول دوره‌یی عناصر

قرار گرفتن عناصر در جدول دوره‌یی عناصر در مطابقت کامل با ساختمان الکترونی عناصر صورت می‌گیرد. مطابق به فورمول‌های بالا در پریود اول دو عنصر، پریود دوم ۸ عنصر، در پریود سوم ۸ عنصر در پریود چهارم ۱۸ عنصر در پریود پنجم نیز ۱۸ عنصر در پریود ششم ۳۲ عنصر و پریود هفتم ناتکمیل است.

به این ترتیب قطارهای عمودی جدول به نام گروپ‌ها یاد می‌گردند که عناصر شامل در یک گروپ دارای تعداد الکترون‌های مساوی مدار آخری بوده که این امر باعث مشابه بودن خواص کیمیاوی عناصر می‌گردد. به این ترتیب قطارهای عمودی جدول به نام گروپ‌ها یاد گردیده و عناصر شامل در یک گروپ دارای تعداد مساوی الکترون‌های در مدار آخری می‌باشد.

برای بسیاری از عناصر تعداد الکترون‌های بیرونی مساوی به نمبر گروپ شان می‌باشد.

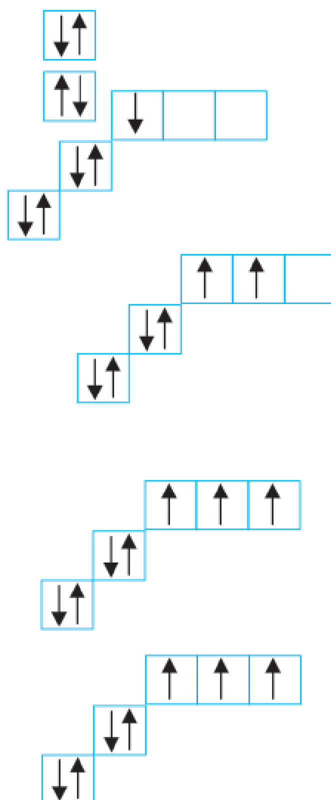
اهمیت قانون پریودیک در آنست که به کمک آن طبقه‌بندی علمی عناصر به گروپ‌ها صورت می‌گیرد. در ضمن با استفاده از این قانون با مطالعه یک عنصر از هر گروپ می‌توان راجع به خواص عناصر میانی آن گروپ حدس و پیشگوی نمود.

1A
3 Li
11 Na
19 K
37 Rb
55 Cs
87 Fr

٤، ٣. ساختمان الکترونی عناصر و تعیین موقعیت آنها در جدول پریودیک

از اولین عنصر، یعنی هایدروجن آغاز می‌نماییم، چون اتوم هایدروجن دارای یک تا الکترون است، بناً الکترون مذکور سویه پایین انرژی، یعنی سویه اول را اشغال نموده و ساختمان $1s^1$ را می‌سازد. عنصر دومی He است که دارای ۲ الکترون بوده و هردو باسپین‌های مخالف‌الجهت سویه اول را اشغال نموده و ساختمان $1S^2$ را می‌سازد که به شکل $1S^2$ نمایش داده می‌شود.

لیتیم دارای سه الکترون است که دو الکترون سویه اول را اشغال نموده و الکترون سومی در سویه دوم در سویه فرعی $2S$ قرار می‌گیرد که در نهایت باعث تشکیل ساختمان الکترونی $1S^2 2S^1$ می‌شود. به همین ترتیب ساختمان‌های الکترونی Be N, C, B, و غیره را ذیلاً می‌نویسیم:



جا به جایی الکترون‌ها در اوربیتال 2p آتوم C و N در مطابقت به قاعده هوند صورت می‌گیرد که مطابق به آن اشغال اوربیتال‌های هم سویه توسط الکترون‌ها ابتدا به شکل تاقه و بعداً به شکل جفت صورت می‌گیرد. به عبارهٔ دیگر اشغال اوربیتال‌ها توسط الکترون‌ها طوری صورت می‌گیرد که مجموعه سپین شان قیمت اعظمی را به خود بگیرد.

عنصر Ar دارای ساختمان الکترونی به خصوص است که ذیلاً ارائه می‌گردد:



$_{18}Ar: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

از عنصر ۱۸ به بعد پریود چهارم آغاز می‌گردد، در این صورت قبل از اینکه الکترون نزدهم اوربیتال 3d را اشغال نماید در مدار چهارم در اوربیتال 4s قرار می‌گیرد.

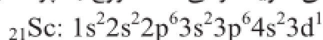


$^{19}K: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$



$_{20}Ca: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

بعد از پرشدن سویه فرعی 4s پر شدن سویه فرعی 3d شروع به پر شدن می‌کند مثلاً:



$_{21}Sc: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$

این عملیه الی عنصر اخیر سلسله 3d که جست می‌باشد ادامه میابد.



$_{30}Zn: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

عنصر بعد از جست گالیم Ga است که برایش Z=31 است پس الکترون سی و یکم باید در اوربیتال 4p آن قرار گیرد یعنی:



$_{31}Ga: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$

این عمل الی Kr که عنصر سی و ششم است ادامه میابد. ساختمان الکترونی کریپتون قرار ذیل است:



$_{36}Kr: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

که پریود چهارم در همین‌جا خاتمه میابد.

پریود پنجم عناصر از $Rb\,(Z=37)$ تا $Xe\,(Z=54)$ را احتوا می‌کند که عناصر انتقالی سلسله دوم را در بر می‌گیرد. پریود ششم از عنصر Cs با نمبر ترتیبی ۵۸ تا به Lu که نمبر ترتیبی آن ۷۱ است با پر شدن اوربیتال 4f صورت می‌گیرد. لانتانایدها که از عنصر La با نمبر ترتیبی ۵۷ تا Lu با نمبر ترتیبی ۷۱ سلسله اول عناصر نادره زمینی را تشکیل می‌دهد. این عناصر نسبت به عناصر انتقالی مشابهت بیشتر با همدیگر دارند.

عناصر شروع از Lu تا $Hg\,(Z=80)$ سلسله دومی عناصر انتقالی را تشکیل می‌دهد که سویه 5d آنها توسط الکترون‌ها اشغال می‌گردد. پریود هفتم و اخیر Fr با نمبر ترتیبی $(Z=87)$ آغاز می‌گردد و آخرین عنصر طبیعی را U با نمبر ترتیبی ۹۲ تشکیل می‌دهد. عناصر بعد از یورانیم به شکل مصنوعی به دست آمده و رادیواکتیف اند و در اخیر به موضوع تعیین موقعیت عناصر در جدول می‌پردازیم که با نوشتن ساختمان الکترونی آن مشخص می‌گردد: گروپ یک عنصر مساوی به تعداد الکترون‌های مدار بیرونی آن است، در صورتی که عنصر در گروپ اصلی قرار داشته باشد. طور مثال عنصری که نمبر ترتیبی آن ۵۶ است در کدام گروپ قرار دارد.

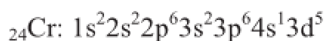


$_{56}X: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$

چون این عنصر در مدار بیرونی، یعنی ششم خود ۲ الکترون دارد پس در گروپ 2A یعنی گروپ دوم اصلی قرار دارد.

به همین ترتیب پریود یک عنصر در جدول از روی مدار آخری که توسط الکترون‌ها اشغال می‌گردد تعیین می‌شود که در مثال فوق عنصر مذکور در پریود ششم قرار دارد، زیرا مدار اخیر که توسط الکترون اشغال می‌گردد ششم است، یعنی 6s بناً پریود آن شش است.

در صورتیکه عنصر در گروپ فرعی قرار داشته باشد، یعنی از جمله عناصر انتقالی باشد در آن صورت نمبر آن از حاصل جمع الکترون‌های اوربیتال s مدار اخیر و الکترون‌های اوربیتال d مدار ماقبل آخر مشخص می‌گردد. مثال اگر نمبر اتومی یک عنصر ۲۴ باشد با در نظرداشت ساختمان الکترونی آن عنصر در کدام گروپ و کدام پریود قرار خواهد داشت؟



$_{24}Cr: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

چون در ساختمان الکترونی فوق در مدار آخر در اوربیتال 4s یک الکترون و در اوربیتال 3d پنج الکترون قرار گفته است، بناً مجموعاً ۶ الکترون ولانسی دارد پس مربوط به گروپ ششم فرعی است. خاطر نشان

می‌گردد که بعضاً این تعداد الکترون‌ها بیشتر از هشت می‌باشد، در حالیکـه در جـدول هشـت گـروپ موجـود است، بنابر این در صورتی که تعداد الکترون‌های ولانسـی در اوربیتـال ns و $(n-1)d$ مسـاوی بـه ۸ و یـا بیشتر از آن باشد، عنصر مربوط به گروپ $VIII_B$ می‌شود؛ مثال:

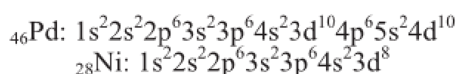


$$_{76}Os : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^6$$

تعداد الکترون‌های ولانسی ۶ الکترون است که از جملـه پـنج الکتـرون در اوربیتـال 5d و ۲ الکتـرون در اوربیتال 6s قرار دارند.

پس عنصر مذکور در گروپ ۸ فرعی در پریود ششم قرار دارد.

یا مثال دیگر:



$$_{46}Pd: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$$
$$_{28}Ni: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$$

این دوعنصرهم درگروپ هشتم فرعی وپریود چهارم و پنجم جدول دوره‌یی قرار دارند.

٤، ٤. تغییرات خواص فزیکی و کیمیاوی در سیستم پریودیک

در این بحث راجع به تغییر خواص فزیکی و کیمیاوی عناصر در سیستم پریودیک پرداخته می‌شود. همین تغییرات خواص مذکور در گروپ‌ها از بالا به پایین و در پریودها از چپ بر راست مورد مطالعه قرار می‌گیرند. از همه مهمتـر در ایـن‌جـا تغییـرات پریودیـک شـعاع اتـومی و آیـونی، انـرژی آیونایزیشـن، الکتـرون افینتـی، الکترونیگاتیوتیی، خواص فلزی یا الکترو پوزتیف، غیر فلزی یا الکترونیگاتیف، کثافت، حجـم اتـومی، درجـات حرارت ذوب و جوش، خواص تحمضی و ارجاعی مورد بحث قـرار مـی‌گیـرد. ایـن خـواص در قبـال عناصـر گروپ‌های اصلی به بحث گرفته می‌شود:

٤، ٤، ١. تغییرات شعاع اتومی و آیونی: چنانچه می‌دانیم حجم یک اتوم توسـط شـعاع آنهـا نمـایش داده می‌شود. شعاع یک اتوم و یا آیون عبارت از فاصله بین هسته اتوم تا الکترون آخرین قشـر الکترونـی است.

هرگاه اتوم و یا آیون کره فرض شوند پس شعاع اتوم و یا آیون عبارت از شعاع همان کره می‌باشد.

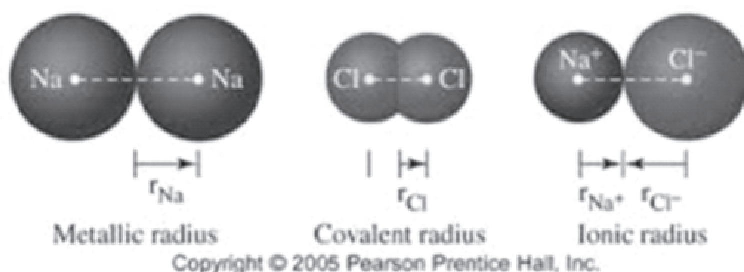
باید گفت که جسامت دقیق اتوم و یا آیون تعیین شده نمی‌تواند زیرا نظـر بـه خـواص مـوجی الکتـرون و تصاویر به دست آمده از میخانیک موجی، الکترون زمانی نزدیک به هسته و زمـانی هـم دور از هسـته در حرکت می‌باشد.

احتمال موجودیت الکترون‌ها به اطراف هسته اتوم از اثر موجودیت اتوم‌های مجاور متأثر می‌گردند، یعنـی جسامت و یا سایز اتوم با تغییر اتوم‌های مجاور آن تغییر می‌نماید.

از مطالب فوق واضح می‌گردد که تعیین حجم یـک اتـوم (منظـوی) یـا آیـون ممکـن نبـوده، بنـابر ایـن می‌بایست فاصله بین هسته‌های دو اتوم با هم در ارتباط توسط روابطه کوالنت و یا فاصله بین هسته‌های دو آیون در یک کریستال آیونی تعیین می‌گردد.

شعاع اتومی و آیونی در یک گروپ عناصر از بالا به پایین زیاد می‌گردد، زیـرا در یـک گـروپ از بـالا بـه

پایین بعد از عبور از هر پریود یک قشر الکترونی جدید ایجاد می‌گردد که باعث بزرگ شدن حجم اتـومی (آیونی) و در نهایت شعاع اتوم (آیونی) می‌گردد.



شکل (٤-٤). شعاع آیونی، کوالنت و فلزی

دریک پریود عناصر شعاع اتومی (آیونی) از راست به طرف چپ کاهش میابد، زیرا با ازدیاد چارج هسـته از راست به طرف چپ قوه جاذبه بین هسته و الکترون‌ها زیاد گردیده و منجر به کش نمودن اقشار به طرف هسته می‌گردد.

جدول (٤-٢) تغییرات شعاع کوالنت عناصر پریود دوم

عنصر	Li	Be	B	C	N	O
شعاع کوالنتA	1.23	0.85	0.25	0.77	0.75	0.73

جدول (٤-٣) تغییرات شعاع کوالنت عناصر در گروپ اول

عنصر	Li	Na	K	Rb	Cs
شعاع کوالنت A	1.23	1.54	2.03	2.16	2.35

کاهش شعاع اتومی در پریودها از چپ به راست و ازدیاد آن از بالا به پایین در جدول‌های (۴-۲) و (۴-۳) مشاهده می‌شود.

با در نظرداشت اینکه اتوم‌ها به کدام حالت اوکسیدیشن قرار دارند در قیمت شـعاعات آنهـا تغییـرات ذیـل رونما می‌گردد:

۱- در صورتی که گونه‌ها دارای عین چارج هسته باشند، ولی نمبر اوکسیدیشن شان فـرق نمایـد شـعاع آنها با بلند رفتن نمبر اوکسیدیشن شان کاهش میابد؛ طور مثال: I^{+} I^{0}، I^{-} را در نظـر مـی‌گیـریم کـه نمبرهای اوکسیدیشن شان از $+1-0-1$ تغییر نموده است، بنابر این تغییر در جسامت آنها ترتیـب ذیل را دارد. $I^{-} > I^{0} > I^{+}$. پس کمترین شعاع را I^{+} دارد. از مطالب فوق نتیجه می‌شود کـه در صـورت داشتن ۲ و یا چند آیون عین عنصر با بلند رفتن نمبـر اوکسیدیشـن (+) شـان جسـامت آنهـا خـورد می‌گردد. همچنان اگر دو و یا چند انیون عین عنصر ار در نظر داشته باشیم، جسامت شان بـا بـزرگ شدن چارج منفی شان بزرگ می‌گردد. یعنی $M^{-} < M^{2-} < M^{3-}$

۲- جسامت انیون‌ها نسبت به اتوم‌های شان بزرگ می‌باشد، زیرا تعداد الکترون‌های انیون نسبت به اتوم خنثای آن زیاد است.

۳- جسامت کتیون نسبت به اتوم خنثای آن خورد است، زیرا کتیون نسبت به اتوم خنثای آن الکترون کمتر دارد.

۴- در صورت آیون‌های ایزو الکترونیک، یعنی کتیون‌ها و انیون‌های اتوم‌های مختلف که دارای عین تعداد الکترون‌ها و همچنان عین ساختمان الکترونی باشد طور مثال $Na^{+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Si^{4+}$ ،F^{-} O^{2-} که همه دارای ۱۰ الکترون و ساختمان الکترونی $1S^2 2S^2 2P^6$ می‌باشند با بزرگ شدن چارج هسته جسامت شان کم می‌گردد. زیرا با بزرگ شدن چارج هسته قوه کشش به طرف هسته زیاد گردیده و باعث کم شدن حجم می‌گردد.

٤، ٤، ۲. انرژی آیونایزیشن و تغییرات پریودیک آن: انرژی آیونایزیشن عبارت از مقدار انرژی لازم جهت دور ساختن الکترون از سویه ولانسی اتوم و یا عنصری که حالت گاز را داشته باشد و تبدیل آن به آیون به کتیون که حالت گاز را دارا باشد.



$$M_{(gas)} - e^{-} \rightarrow M^{+}_{(gas)}$$

باید گفت که تعامل اندوترمیک است، یعنی انرژی مصرف می‌شود. عملیه دور ساختن الکترون از اتوم در حالت گاز و تشکیل آیون در حالت گاز را به نام آیونایزیشن یاد می‌گردد. انرژی آیونایزیشن را به (الکترون ولتفی اتوم eV/atom) کیلو کالوری فی مول Kcal/mol و Kj/mol اندازه می‌شود.

در صورتیکه در معادله بالا از M^{+} الکترون دومی دور ساخته شود انرژی دیگر ضرورت است که به نام انرژی آیونایزیشن دومی یاد می‌گردد به همین ترتیب انرژی آیونایزیشن سومی... و غیره می‌گردد که مقدار انرژی‌های لازم هم مساوی به I_1, I_2 ... و غیره می‌باشد. در آن صورت ترتیب ذیل برای انرژی‌های آیونایزیشن $I_1 < I_2 < I_3$ موجود است.

ترتیب فوق را می‌توان با نظرداشت جسامت آیون‌های تشکیل شده که کاهش میابد، توضیح دهیم، یعنی $M_{(g)} > M^{+}_{(g)} > M^{2+}_{(g)} > M^{3+}_{(g)}$ است.

انرژی آیونایزیشن وابسته به چارج هسته، جسامت اتوم، عدد کوانتم اصلی سویه که الکترون ولانسی در آن قرار دارد و همچنان انرژی اوربیتال مربوط می‌باشد.

در یک پریود عناصر چون از چپ به راست چارج هسته افزایش میابد، بناً قوهٔ جاذبه بین هسته و الکترون ولانسی نیز زیاد می‌گردد، که به این ترتیب دور ساختن الکترون از اتوم انرژی زیادتر ایجاب می‌نماید؛ طور مثال: تغییر انرژی آیونایزیشن را در پریود دوم ($Li \rightarrow Ne$) در نظر می‌گیریم. انرژی آیونایزیشن از طرف لیتیم به طرف نیون زیاد می‌شود، یعنی ترتیب بلند رفتن انرژی آیونایزیشن قرار ذیل است:



$$Li < Be < B < C < N < O < F < Ne$$

ولی از تجربه ترتیب فوق به این شکل به دست آمده است.



$$Li < B < Be < C < O < N < F < Ne$$

که تغییرات حاصله در سلسله اخیر از سلسله بالا ذیلاً توضیح شده می‌تواند.

از آنجایی که اوربیتال مشبوع 2s برای اتوم Be نسبت به ساختمان الکترونی اتوم بعدی B یعنی $2S^2 2P^1$ ثابت بوده لذا گرفتن الکترون از ساختمان $2S^2 2P^1$ نسبت به ساختمان $2S^2$ آسان است. به همین ترتیب اوربیتال نیمه مشبوع $2P^1$ برای نایتروجن نسبت به ساختمان $2S^2 2P^4$ اوکسجن پایدارتر است، یعنی گرفتن الکترون از اوکسیجن نسبت به نایتروجن با صرف انرژی کمتر صورت می‌گیرد. پس نتیجه می‌شود که $I_{Be} > I_B$ و $I_N > I_0$ است. همچنان ترتیب انرژی آیونایزیشن برای پریود سوم قرار ذیل است.

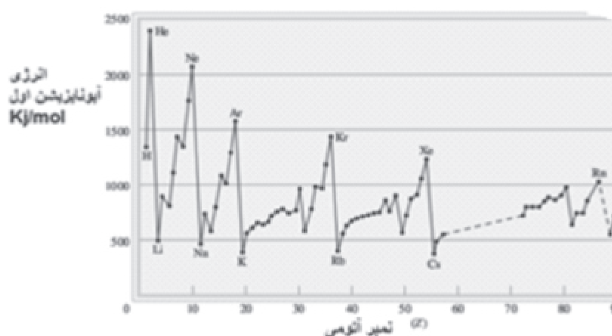
$$Na < Al < Mg < Si < S < P < Cl < Ar$$

دلیل بزرگی انرژی آیونایزیشن Mg و P نسبت به Al و S عیناً مثل بالا توضیح شده می‌تواند باید گفت که کمترین انرژی آیونایزیشن را در پریودها فلزات القلی و بیشترین انرژی آیونایزیشن را گازات نجیبه دارند.

در یک گروپ عناصر از بالا به پایین انرژی آیونایزیشن کم می‌گیرد، زیرا به همین استقامت شعاع اتومی زیاد می‌گردد و از جانب دیگر از بالا به پایین تعداد قشرهای الکترونی نیز زیاد می‌گردد که این امر سبب پوشش هسته توسط همین اقشار گردیده و قوه الکترو ستاتیکی جذب بین هسته و الکترون‌های قشر ولانسی ضعیف می‌شود که در نتیجه گفته می‌توانیم که انرژی آیونایزیشن از بالا به پایین کم می‌گردد.

تغییر انرژی آیونایزیشن برای گونه‌های ایزوالکترونیک طوریست که با بزرگ شدن چارج هسته و یا نمبر اتومی انرژی آیونایزیشن بزرگ شده می‌رود. مثال ترتیب انرژی آیونایزیشن برای گونه‌های $(Z=20)Ca^{2+}$, $(Z=17)Cl^-$, $(Z=16)S^{2-}$ و $(Z=19)K^+$ قرار ذیل است:

$$S^{2-} < Cl^- < K^+ < Ca^{2+}$$



شکل (٤ – ٥). تغییرات انرژی آیونایزیشن در وابستگی با نمبر اتومی عناصر در جدول

٤، ٤، ٣. انرژی الکترون افینتی و تغییرات تناوب آن: الکترون افینتی عبارت از مقدار انرژی است که در نتیجه نصب الکترون در قشر ولانیسی اتوم خنثا در حالت گاز برای تشکیل انیون با چارج ١- آزاد گردد یعنی:



$$X^0_{(g)} + e^- \rightarrow X^-_{(g)} + EA$$

در معادله بالا EA انرژی الکترون افینتی است. پروسه بالا یک جریان اکزوترمیک است یعنی انرژی آزاد

می‌گردد. انرژی الکترون افینتی را به نام انتلپی پیوست ساختن الکترون نیز یاد می‌نماید.
در صورت نصب الکترون دومی بالای اتوم X^- مقدار دیگر انرژی جذب می‌گردد، یعنی انرژی الکترون افینتی دومی:

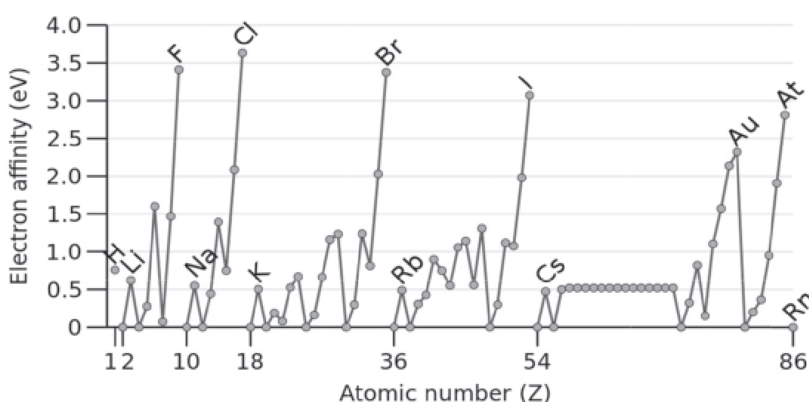


$$M_{(g)} + e^- \rightarrow M^-_{(g)} + EA_1$$



$$M^- + e^- \rightarrow M^{2-}_{(g)} - EA_2$$

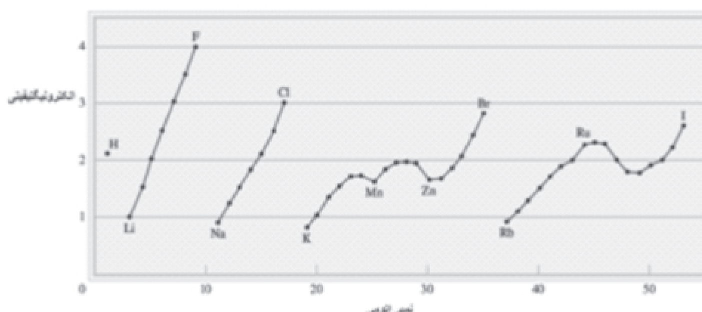
دیده می‌شود که تعامل اولی اکزوترمیک و تعامل دومی اندوترمیک است.
عوامل اثرگذاری بالای الکترون افینیتی عبارتند از جسامت اتوم، چارج هسته، ساختمان الکترونی اتوم غیره اند.



شکل (٤ – ٦). تغییرات انرژی الکترون افینیتی در وابستگی با نمبر اتومی عناصر در جدول

در یک پریود از چپ به راست چون جسامت اتوم‌ها خورد می‌گردد، در ضمن چارج هسته نیز به این استقامت زیاد می‌گردد. این دو فکتور قوه جاذبه بین هسته و الکترونی که بالای اتوم نصب می‌گردد زیاد می‌سازد و الکترون را اتوم به خود می‌کشاند بناً از چپ به راست انرژی الکترون افینتی زیاد می‌گردد.
در یک گروپ عناصر از بالا به پایین الکترون افینیتی کم می‌گردد. زیرا به این استقامت جسامت اتوم‌ها بزرگ می‌گردد

٤، ٤، ٤. الکترونیگاتیویتی و تغییرات آن در سیستم پریودیک: الکترونیگاتیویتی عبارت از قابلیت نسبی اتوم‌های یک عنصر به خاطر جذب الکترون است. تغییرات الکترونیگاتیویتی مانند سایر خواص به شکل پریودیک صورت می‌گردد.



شکل (٤-٧). تغییرات انرژی الکترونیگاتیویتی در وابستگی با نمبر اتومی عناصر در جدول

الکترونیگـاتیویتی یـک کمیـت فزیکـی معـین نیسـت، بلکـه یـک خصـلت نسـبی عناصـر مـی‌باشـد. الکترونیگاتیویتی یک عنصر در مقایسه با عنصر دیگر تعیین می‌گردد.

برای الکترونیگاتیویتی سیکل‌های مختلف وجود دارد که یکی از آنها توسط پولینگ عالم امریکـایی ارائـه گردیده که اساس اندازه‌گیری مذکور را انرژی قطع رابطه کیمیاوی در مالیکول تشکیل می‌دهد.

قسمی که در گراف ملاحظه می‌گردد، هلوجن‌ها دارای بیشترین الکترونیگتیفیتی نسبت به فلـزات بـوده و در تشکیل روابط آیونیک (برقی) و روابط قطبی این خاصیت رول عمده دارد.

الکترونیگاتیویتی عناصر در یک گروپ و پریود با خورد شدن جسامت اتـوم‌هـا بـزرگ مـی‌شـود بنـاً بیشـترین الکترونیگاتیوتیی را هلوجن‌ها و کمترین آنرا فلزات القلی دارا می‌باشند. الکترونیگاتیویتی در یک گروپ عناصر از بالا به پایین کاهش و در یک پریود از چپ به راست زیاد مـی‌گـردد. بیشـترین الکترونیگـاتیویتی را عنصـر فلـورین و کمترین آنرا Cs دارد. در جدول ذیل تغییرات الکترونیگاتیویتی در گروپ‌ها و پریودها نشان داده شده است.

			1 H 2.2				2 He –
3 Li 1.0	4 Be 1.6	5 B 2.0	6 C 2.6	7 N 3.0	8 O 3.4	9 F 4.0	10 Ne –
11 Na 0.9	12 Mg 1.3	13 Al 1.6	14 Si 1.9	15 P 2.2	16 S 2.6	17 Cl 3.2	18 Ar –
19 K 0.8	20 Ca 1.3						

Metal Semimetal Nonmetal

شکل (٤-٨). موقعیت فلزات، شبه فلزات و غیر فلزات در جدول دوره‌یی عناصر

٤، ٤، ٥. خواص الکتروپوزیتیف و الکترونیگاتیف عناصر و تغییرات آن: خواص الکتروپوزیتیف یک عنصر در حالت گاز بودن آن عبارت از میل برای دادن یک یـا چنـد الکتـرون توسـط اتـوم اسـت کـه باعـث اوکسیدیشن آن گردیده و تولید کتیون در حالت گاز را نماید یعنی:



$$M_{(g)} - e \rightarrow M_{(g)}^{+}$$

پس انرژی آیونایزیشن یک عنصر می‌تواند معیاری برای الکتروپوزیتیف بودن عنصر باشد. بدین معنا عناصری که دارای کمترین انرژی آیونایزیشن اند بیشترین خاصیت الکتروپوزیتیف و آنهایی که بیشترین انرژی آیونایزیشن را دارد خاصیت الکترونیگاتیف بالا را دارند. به عبارهٔ دیگر گفته می‌توانیم که با کاهش انرژی آیونایزیشن خواص فلزی و یا الکتروپوزیتیویتی عناصر زیاد و خواص الکترونیگاتیف (غیر فلزی) آن کم می‌شود.

چون انرژی آیونایزیشن در یک گروپ عناصر از بالا به طرف پایین کاهش میابد بناً خواص فلزی یا الکتروپوزیتیف بودن عناصر به همین استقامت زیاد گردیده و از جانب دیگر انرژی آیونایزیشن در یک پریود عناصر از چپ به راست زیاد گردیده، لذا خواص الکترونیگاتیف (غیر فلزی) به همین استقامت زیاد می‌شود.

٤، ٤، ٦. کثافت عناصر کیمیاوی و تغییرات آن در سیستم پریودیک: کثافت عناصر در حالت جامد (عناصر فلزی) مربوط به نوع جا به جایی اتوم‌های فلز در شبکه فلزی مذکور و جسامت اتوم‌های آنست. در صورتی که جا به جایی اتوم‌ها در شبکه فلزی با هم نزدیک و جسامت آنها بزرگ باشد کثافت شان پایین می‌باشد.

طوری که دیده می‌شود تغییرات کثافت در گروپ‌های اصلی با قاعده نمی‌باشد. کثافت عناصر گروپ‌های اصلی از بالا به پایین زیاد می‌شود. فلزات القلی با داشتن اتوم‌های بزرگ کمترین کثافت را در پریود خود دارند، که در گروپ‌ها از بالا به پایین زیاد گردیده و کثافت K نسبت به Na کم است، یعنی K نسبت به Na سبک است که این امر مربوط به بزرگ شدن جسامت اتوم برخلاف معمول است.

کثافت عناصر گروپ II_A (قلوی زمینی) از Be به طرف Ca کاهش میابد و بعد از آن تا به Ba زیاد می‌گردد. کثافت عناصر مذکور نسبت به عناصر گروپ I_A زیاد است که این ازدیاد مربوط به جسامت خورد اتوم‌ها و چارج بزرگ هسته شان نسبت به عناصر گروپ I_A می‌باشد که در شبکه فلزی با هم نزدیک و فشرده قرار می‌گیرد.

کثافت عناصر گروپ‌های دیگر نیز از بالا به پایین زیاد می‌گردد.

٤، ٤، ٧. حجم اتومی عناصر و تغییرات آن در سیستم پریودیک: حجم اتومی عبارت از نسبت کتله اتوم گرام و کثافت عناصر است. چناچه شعاع اتومی در گروپ‌ها از بالا به پایین زیاد می‌شود حجم اتومی نیز در این استقامت زیاد می‌گردد تغییرات حجم اتومی عناصر در پریودها منظم نیست.

٤، ٤، ٨. تغییرات درجات حرارت ذوب و جوش عناصر: درجات حرارت ذوب و جوش عناصر گروپ‌های اصلی وابسته به خواص الکتروپوزتیف (فلزی) عناصر می‌شود. معمولاً با زیاد شدن خواص فلزی عناصر درجات حرارت ذوب و جوش پایین می‌آید. از آنجایی که خواص فلزی عناصر در گروپ‌ها از بالا به طرف پایین زیاد می‌گردد درجات حرارت ذوب و جوش عناصر در همین استقامت پایین می‌آید. از جانب دیگر درجات حرارت ذوب و جوش وابسته به قوه بین اتومی آنها است که قوه‌های مذکور یا ضعیف و یا هم قوی می‌باشند.

زمانیکه در شبکه کریستالی اتوم‌های با سایز بزرگ جا به جا شده باشد در آن صورت اتوم‌ها با هم به

شکل سست در ارتباط بوده و قوه‌هایی که بین شان عمل می‌نماید ضعیف بوده و منتج به پایین آمدن درجات حرارت ذوب و جوش شان می‌گردد. برعکس اگر در شبکه کریستالی اتوم‌های خورد قرار داشته باشند آنهـا بـا همدیگر نزدیک قرار گرفته و در آن صورت قوه‌های قوی بین‌الاتومی عمل نموده و در نتیجه باعث بلند رفتن درجه حرارت ذوب و جوش می‌شود. از همین‌رو در یک گروپ عناصر از بالا به پایین جسامت اتـوم‌هـا بـزرگ گردیده و در نتیجه آن قوه‌های بین‌الاتومی ضعیف گردیده که در نهایت درجات ذوب و جوش پایین می‌باشد.

در پریودها از چپ به راست درجات ذوب و جوش بزرگ گردیده و در وسط جدول قیمت اعظمی را به خود گرفته و بعد از آن الی گازات نجیبه پایین می‌آید. طور مثال در پریود دوم درجه حرارت ذوب و جوش از Li به طرف کاربن بزرگ شده و بعد از آن از نایتروجن به طرف Ne پایین می‌آیـد. همچنـان در پریـود سـوم درجـه حرارت ذوب و جوش عناصر از Na به طرف Si بلند رفته و از به Ar کم می‌گردد.

تمرینات

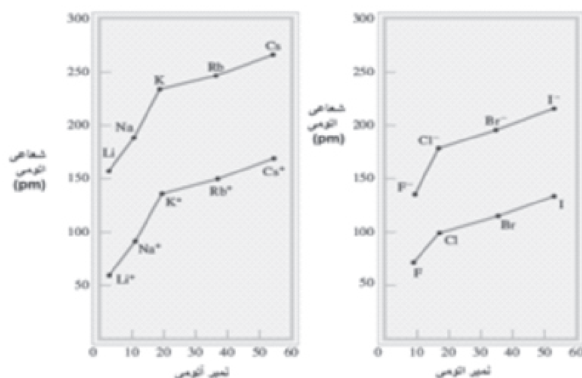
۱. انرژی ایونایزیشن را تشریح نموده و هم بگویید که دارای چی نوع تناوب در جدول دوره‌یـی عناصـر است.

۲. برای عناصر زیر ساختمان الکترونی را ترتیب داده و از روی آن موقعیـت آنهـا را در جـدول دوره‌یـی عناصر تثبیت نمایید.



$_{12}Mg$، $_{26}Fe$، $_{19}K$، $_{18}Ar$، $_{7}N$، $_{17}Cl$ $_{35}Br$.

۳. گراف ذیل را تحلیل نموده و از روی آن تغییرات الکترونیگاتیویتی را در گروپ‌ها و پریودهـا توضـیح دهید؟



شکل (٤-٩). تغییرات شعاع اتوم‌ها و آیون‌ها در وابستگی با نمبر اتومی عناصر

۴. با مراجعه به جدول دوره‌یی عناصر، ترتیب افزایش شعاع اتومی را بـرای عناصـر P, Si, N را مـنظم سازید.

۵. خاصیت الکترون افینیتی را تعریف کنید و هم بگویید که چرا الکترون افینیتـی عناصـر گـروپ اولـی اصلی (فلزات القلی) کم است.

فصل پنجم

قوانین کیمیاوی

اهداف آموزشی

- قوانین ستیشیومتری و تفاوت آن با قوانین دیگر
- تطبیق قانون تحفظ کتله و رابطه انشتاین
- دریافت فیصدی عناصر در یک مرکب
- تأسیس فورمول‌های ساده و حقیقی مرکبات با داشتن فیصدی‌ها
- تطبیق قوانین نسبت‌های ثابت، متعدد بالای مرکبات

۵، ۱. ستیشیومتری (stoichiometry)

عبارت از بخشی از علم کیمیا است که در آن تناسب بین مقادیر مواد تعامل کننده و محصول تعامل مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در ستیشیومتری واحد مقدار ماده مول (mole) می‌باشد که عبارت از مقدار ماده‌ایست که تعداد ذرات آن اعم از (اتوم، الکترون، مولیکول و غیره) مساوی به عدد اوگدرو یعنی ($6.02X10^{23}$) باشد.

ضریب‌های ستیشیومتری عبارت از اعدادی اند که در پهلوی چپ فورمول‌های کیمیاوی مواد در تعاملات کیمیاوی نوشته می‌شوند. ضریب‌های مذکور تناسب مقداری بین مواد تعامل کننده و محصول تعامل را نشان می‌دهد. طور مثال در تعامل استحصال سوپرفاسفیت نشان داده شده است که برای به دست آوردن یک مول کلسیم دای هایدروجن فاسفیت $Ca(H_2PO_4)_2$ به یک مول کلسیم فاسفیت و دو مول تیزاب گوگرد ضرورت است.



$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

۵، ۲. شاخص‌های ستیشیومتری (Index)

عبارت از اعدادی اند که در فورمول‌های کیمیاوی به طرف راست در قسمت پایین سمبول‌های عناصر کیمیاوی نوشته می‌شوند. طور مثال در فورمول تیزاب شوره HNO_3 نشان داده شده که اندکس‌ها در مالیکول مذکور به یک اتوم هایدروجن، یک اتوم نایتروجن و سه اتوم اوکسیجن مطابقت می‌کند. به عباره دیگر در یک مول تیزاب شوره یک مول اتوم هایدروجن، یک مول اتوم‌های نایتروجن و سه مول اتوم‌های اوکسیجن مطابقت موجود است.

۵، ۳. قوانین ستیشیومتری

ستیشیومتری به قوانینی اطلاق می‌گردد که محاسبات در آنها به اساس معادلات و فورمول‌های کیمیاوی صورت می‌گیرد، قوانین مذکور عبارت اند از:

۵، ۳، ۱. قانون تحفظ کتله

این قانون برای بار اول توسط جوزف پرستلی (Joseph pristley) و بعداً توسط انتون لاوازیه (Antoine Lavoisier) کشف و به حیث یک قدم بزرگ در علم کیمیا برداشته شد. پرستلی از حرارت دادن اوکساید سیماب در یک ظرف سربسته و جمع نمودن اوکسیجن به این نتیجه رسید که اوکسجن یک جز اصلی در عملیه احتراق شمرده می‌شود. معادله تجزیه HgO شکل ذیل را دارد:



$$2HgO \rightarrow 2Hg + O_2$$

لاوازیه با استفاده از اندازه‌گیری دقیق خویش نشان داد، زمانی که عملیه احتراق صورت می‌گیرد کتله محصول سوخت مساوی به کتله‌های مواد تعامل کننده اولی است. طور مثال زمانیکه گاز هایدروجن بسوزد و با اوکسجن داخل تعامل شده و H_2O را تشکیل دهد کتله جدیداً تشکیل شده مساوی به کتله‌های هایدروجن و اوکسجن مصرف شده می‌گردد. قانون تحفظ کتله و بقای ماده فورمول‌بندی‌های مختلف دارد که قرار ذیل اند: در تعامل کیمیاوی کتله نه از بین می‌رود و نه هم از نو به وجود میاید. به عباره دیگر کتله‌های مواد تعامل کننده و محصول تعامل با هم مساوی اند.

انشتاین در سال ۱۹۰۵ نشان داد که بین کتله و انرژی رابطه موجود است که توسط معادلهٔ ذیل نشان داده می‌شود:

$$E = mc^2$$

در رابطه فوق E انرژی، m کتله، c سرعت نور در خلا.

با در نظرداشت قانون تحفظ کتله و بقای ماده و معادله انشاین مجموعه کتله‌های که به انرژی تبدیل می‌شوند، معادل به انرژی است که توسط سیستم داده و یا گرفته می‌شود.

قانون تحفظ کتله انرژی به شکل معاصر آن برای تعاملات هستوی که همراه با پخش مقدار هنگفت انرژی انجام می‌شود بسیار ضروری پنداشته می‌شود. در تعاملات معمولی کیمیاوی تغییر کتله و در مقابل آن مقدار انرژی آزاد شده و یا جذب شده چندان قابل اندازه‌گیری نمی‌باشد. جهت ارزیابی این موضوع دو مثال ذیل را در نظر می‌گیریم:

مثال اول: در یک تعامل معمولی کیمیاوی به اندازه $100cal$ انرژی آزاد شده است، مقدار کتله که به انرژی تبدیل گردیده است مساوی به:

$$\Delta m = \frac{\Delta m}{C^2} = \frac{100Kcal}{\left(3 \cdot 10^{10}\, cm/_{sec}\right)^2} = \frac{100 \cdot 1000cal}{9 \cdot 10^{20}\, cm^2/_{sec^2}}$$

$$\Delta m = \frac{10^5\, cal \cdot 4.184\, j}{9 \cdot 10^{20}\, cm^2/\sec^2} = \frac{4.184\, j \cdot 10^5 \cdot 10^7\, erg}{9 \cdot 10^{20}\, cm^2/\sec^2} = \Delta m = 4.10^{-9}\, g$$

مثال دوم: حساب می‌نماییم که چه مقدار انرژی در نتیجه انشقاق هستوی یک گرام ^{235}U به اساس تعامل ذیل آزاد می‌گردد.



$${}^{235}_{92}U + 1n \rightarrow {}^{141}_{36}Ba + {}^{92}_{36}Kr + 3n + E = 200.271 Mev$$



$$235_g\ {}^{235}_{92}U \rightarrow 6.02 \cdot 10^{23}\, at\ {}^{235}_{92}U$$



$$1g \rightarrow x$$

$$x = \frac{6.02 \cdot 10^{23}}{235} atom\ {}^{235}_{92}U$$

چون در تعامل دیده می‌شود که از یک اتوم ${}^{235}_{92}U$ به اندازه $200.27mev$ انرژی آزاد می‌گردد پس در صورت داشتن $\frac{6.02 \cdot 10^{23}}{235} atom$ چه مقدار انرژی آزاد می‌کند؛ پس:

$$latom\ {}^{235}_{92}U - 200.27 Mev$$

$$\frac{6.02 \cdot 10^{23}}{235} atom - x$$

$$x = \frac{6.02 \cdot 10^{23}}{235} \cdot 200.27 mev$$

$$x = \frac{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 200.27 \cdot 10^6\, ev}{235}$$

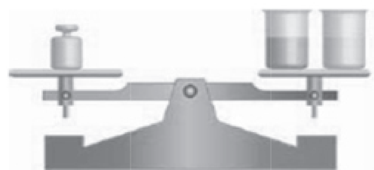
$$x = \frac{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 200.27 \cdot 10^6 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}}{235} J$$

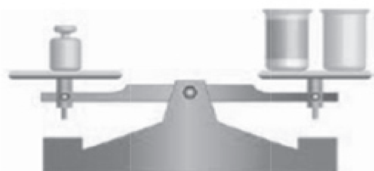
$$x = \frac{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 200.27 \cdot 10^6 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}}{235 \cdot 1000}$$

$$x = 8.22 \cdot 10^7\, kj$$

چون $1eV = 1.602 \cdot 19^{-19}\, j$

باید گفت که این مقدار انرژی که در نتیجه انشقاق یک گرام ${}^{235}_{92}U$ آزاد می‌گردد معادل به $8.22 \cdot 10^7$ kj بوده و معادل به مقدار انرژی است که در اثر سوخت ۲.۵ تن ذغال سنگ با کیفیت خوب به دست میاید.





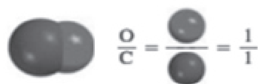
شکل (٥-١). قانون تحفظ کتله

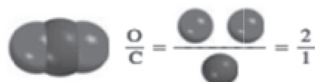
٥، ٣، ٢. قانون ترکیب ثابت (نسبت‌های ثابت)

این قانون برای بار اول توسط پروست (Proust) در سال ١٨٠٨ پیشکش گردید که مطابق به آن هر مرکب کیمیاوی بدون در نظرداشت طریقه استحصال آن از عین عناصر تشکیل گردیده؛ نسبت‌های وزنی شان ثابت بوده و در عین زمان تناسب مقداری بین اتوم‌های آنها اعداد تام کوچک را تشکیل می‌دهد. این قانون صرف برای گازات و مایعات که دارای ساختمان مالیکولی می‌باشند قابل تطبیق است. طور مثال CH_4, SO_3, SO_2, NH_3 و غیره که چنین مرکبات را به افتخار دالتن به نام دالتانیدها یاد نموده اند. در پهلوی دالتانیدها مرکباتی به نام برتالیدها وجود دارند؛ برتالیدها فازهای کریستالی را تشکیل داده با ترکیب متحول و در مرکبات مذکور مقادیر نسبی نمی‌تواند توسط اعداد تام کوچک ارائه شوند. شاخص‌های ستیشیومتریک در فورمول‌های برتالیدها می‌توانند اعداد کسری باشند. طور مثال در هایدرایدها، نایترایدها و غیره. مثال نسبت وزنی H و O در مالیکول H_2O همیشه ثابت بوده و مساوی به H :1=16 : 2 =O :1:8 , 8 است.

٥، ٣، ٣. قانون نسبت‌های متعدد

این قانون برای بار اول در سال ١٨٠٨ توسط دالتن کشف و به طور ذیل فورمول‌بندی گردید: هرگاه دو عنصر با هم ترکیب نموده بیشتر از یک مرکب را تشکیل دهند در آن صورت بین کتله‌های یک عنصر که با عین مقدار عنصر دیگر ترکیب می‌شود نسبت‌های تام اعداد کوچک موجود است.





شکل (۵-۲). قانون نسبت‌های ساده برای CO و CO_2

طور مثال مرکبات H_2O و H_2O_2 را در نظر می‌گیریم:

$H_2O_2/ H_2O =$ 2:32/2:16 = 2/32 : 2/16 = 1/16 :2/16 = 1/16 X
16/2 = 1:2

۵، ۳، ٤. قانون نسبت‌های معادل

معادل یک ماده عبارت از همان مقدار ماده است که با یک مول اتوم هایدروجن و یا نیم مول اتوم اوکسیجن تعامل نموده و یا همین مقدار هایدروجن و یا اوکسیجن را از مرکبات آنها بی‌جا سازد. با در نظر داشت این مطلب گفته می‌توانیم که هرگاه دو ماده با عین مقدار ماده سومی داخل تعامل گردد بین خود معادل اند. مثال 1.008g هایدروجن در مرکب HCl با 35.5g کلورین ترکیب شده است؛ به همین ترتیب 1.008g هایدروجن در مرکب NaH با 23g سودیم ترکیب شده است؛ پس گفته می‌توانیم ۲۳ گرام سودیم با ۳۵.۵ گرام کلورین معادل است. قابل یاد آوریست که معادل یک عنصر قیمت ثابت نداشته و در مرکبات مختلف قیمت‌های مختلف را داشته می‌تواند.

معادل یک تیزاب مساوی به کتله اتومی همان تیزاب تقسیم به تعداد اتوم‌های هایدروجن قابل تعویض در آن تیزاب است. به همین ترتیب معادل یک قلوی مساوی به کتله مالیکولی قلوی تقسیم تعداد گروپ‌های هایدروکسیل آن قلوی می‌باشد. بلاخره معادل یک نمک مساوی به کتله مالیکولی نمک تقسیم بر تعداد کتیون‌ها در نمک ضرب در ولانس آنها است. مثال‌ها:

$Eq_{(H2SO4)} = 98/2=49$ $\quad$ $eq_{Al(OH)3} = 27+3x1+3x16 /3 =78 /3=26$
$Eq_{Na2CO3} = 2x23 +12+3x16/2 =46+12+48/2 =106/2=53$

مثال: عنصر X با اوکسیجن ترکیب شده یک مرکبی را تشکیل می‌دهد که فیصدی عنصر مذکور در آن به ۶۰ فیصد بالغ می‌گردد معادل عنصر چند است؟

حل: چنانچه واضح است نسبت عنصر کاربن و اوکسیجن در این مرکب مساوی به 60:40 است بنابر آن داریم که:

$$60:40 = E_x :8 \quad \Rightarrow E_x =60X8/40 =12g/mole$$

معادل: (معادلت) می‌تواند به شکل ذیل تعریف گردد: هرگاه دو عنصر با عین مقدار عنصر سومی بدون

بقیه داخل تعامل گردند، بین خود نیز داخل تعامل می‌شوند، معادل و کتله معادل برای مواد مغلق نیـز بـه کـار می‌رود. معادل یک مرکب کیمیاوی عبارت از همان مقدار ماده مغلق است که بدون بقیه به صورت مکمل بـا یک معادل هایدروجن و یا یک عنصر دیگر داخل تعامل گردد.

۱-کتله معادل اوکساید: کتله معادل اوکساید مساوی است به کتله مالیکولی اوکساید بـه گـرام تقسـیم حاصل ضرب ولانس فلز و تعداد اتوم‌های فلز در مالیکول است.

$$Eq(oxide)=\frac{M(oxide)}{n(a)}$$

در رابطه فوق M کتله اتومی عنصر n- تعداد اتوم‌های فلزی در اوکساید و a ولانس فلزاست.

۲-کتله معادل هایدروکساید: کتله معادل هایدروکساید مساوی است به کتلـه مـالیکولی هایدورکسـاید تقسیم بر حاصل ولانس فلز و یا تعداد گروپ‌های OH در هایدروکساید است.

$$EqE(OH)n = \frac{M(hydroxide)}{n}$$

E - عنصری که قلوی تشکیل می‌دهد.

۳-کتلۀ معادل تیزاب: کتله معادل تیزاب مساوی است به کتله مالیکولی تیزاب به حساب گرام تقسیم بر قلویت آن، یعنی عدد بیزیک آن یعنی تعداد اتوم‌های هایدروجن قابل تعویض است.

$$Eq(acid)=\frac{M(acid)}{n(H)}$$

n– تعداد اتوم‌های هایدروجن قابل تعویض

٤-کتلۀ معادل نمک: کتله معادل نمک مساوی است به کتله مالیکولی نمک تقسـیم بـر حاصـل ضـرب ولانس کیتون و تعداد اتوم‌های فلز در نمک است و یا به عباره دیگر معادل نمک مساوی به کتلـه مـالیکولی نمک تقسیم بر چارج انیون ضرب در تعداد انیون‌ها است به صورت خلاصه:

$$Eq(AmBn)=\frac{M(salt)}{m.Z_A}$$

A–کتیون، B– انیون، m– تعداد کتیون، n– تعداد انیون، Z_A– چارج کتیون

کتله معادل مرکباتی که در تعاملات اوکسیدیشن ریدکشن سهم مـی‌گیرنـد مسـاوی بـه کتلـه مـالیکولی مرکبات مذکور تقسیم بر تعداد الکترون‌های گرفته شده و یا باخته شده است.

۵، ۳، ۵. قانون نسبت‌های حجمی گیلو ساک (Gay-Lussac)

به فشار و درجه حرارت ثابت بین حجم‌های گازات تعامـل کننده و محصولات گازی یک تعامل کیمـاوی نسبت‌های تام اعداد کوچک موجود است. طور مثال در تعامل:



$$2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad V(CO):V(O_2):V(CO_2) = 2:1:2$$

۵، ۳، ٦. فورمول‌های کیمیاوی مرکبات

هرگاه سمبول‌های عناصر متشکله مرکب را با در نظرداشت تعداد اتـوم‌هـای شـان (شـاخص‌هـا) پهلـوی همدیگر نوشته شوند فورمول کیمیاوی آن مرکب به دست می‌آید. طور مثـال فورمـول کیمیـاوی کـاربن دای

اوکساید CO_2 را در نظر می‌گیریم، دیده می‌شود که در مولیکول مذکور یک اتوم کاربن و دو اتوم اوکسیجن موجود است. کتله مولیکولی کاربن دای اوکساید از مجوعه کتله‌های اتومی یک اتوم کاربن و دو اتوم اوکسیجن حاصل می‌شود، که به حساب amu می‌باشد. در این صورت کتله مولیکولی CO_2 مساوی می‌شود به: $12+ 2(16)=44u$ بنابر این کتله مولی این مرکب مساوی به ۴۴ گرام می‌شود. از این سبب یک مول کاربن دای اوکساید مساوی به ۴۴ گرام کاربن دای اوکساید بوده و فورمول CO_2 یک مول آنرا ارائه می‌کند.

فورمول Fe_3O_4 دلالت به مرکبی می‌کند که به هر سه اتوم آهن چهار اتوم اوکسیجن مطابقت می‌کند. هرگاه شاخص‌ها اعداد کوچک تام که نشان دهنده شمار نسبی اتوم‌ها باشند فورمول تجربی (empirical formula) به دست می‌آید. بنابر این فورمول تجربی یا ایمپیریک فورمولی را می‌نمایند که نشان دهنده مقادیر نسبی اتوم‌های هر یکی از عناصر شامل در مالیکول به نسبت‌های اعداد تامی باشد که دارای مضروب مشترک نباشد. تجزیه عنصری مرکبات صرف فورمول ایمپیریک را می‌دهد و باعث تأسیس فورمول مالیکولی نمی‌شود.

هرگاه اندکس‌ها که تعداد اتوم‌ها را نشان می‌دهد بیشتر از یک اتوم باشد نوشته می‌شود و در غیر آن از نوشتن آن صرف نظر می‌شود؛ طور مثال $C_6H_6, C_6H_{12}O_6, CaBr_2, NaCl$ و غیره.

۵، ۳، ۷. دریافت فیصدی عناصر متشکله یک مرکب

برای دریافت فیصدی هر یکی از عناصر متشکله یک مرکب وزن مالیکولی نسبی مرکب را از روی اوزان اتومی عناصر آن دریافت می‌نماییم. به عباره دیگر وزن یک مول آن را به حساب گرام دریافت نموده و از روی آن فیصدی هر یکی از عناصر متشکله مرکب را پیدا می‌نماییم. مثال فیصدی H و O را در H_2O محاسبه می‌نماییم.

چون آب دارای فورمول کیمیاوی H_2O است وزن مالیکولی آن مساوی می‌گردد به:

M(H_2O) = 2x1+ 16=18
18g(H_2O)----------16g(O)
100g(H_2O)---------- xg(O)
X=88.888
18g(H_2O)----------2g(H)
100g(H_2O)---------- xg(H)
X=11.11

در نهایت گفته می‌توانیم که فیصدی یک عنصر در مرکب مساوی است به:

$$\text{عنصر } \% = \frac{\text{100 .تعداداتوم عنصر . کتله اتومی نسبی عنصر}}{\text{وزن مالیکولی مرکب}}$$

مثال: $C\%$ را در CO_2 محاسبه نمایید:

$MCO_2 = 12 + 32 = 44$

$$\%C = \frac{12.1.100}{44} = 27.2727\%$$

در صورتی که فیصدی عناصر متشکله یک مرکب معلوم باشد از روی آن فورمول تجربی و یا ایمپیریک و بعضاً هم فورمول مالیکولی آن تأسیس شده می‌تواند. در مقابل از فورمول تجربی و مالیکولی ترکیب فیصدی ماده را محاسبه نموده می‌توانیم:

مثال: آسپرین دارای فورمول مولیکولی $C_9H_8O_4$ است که نسبت‌های مولی C:H:O در آن مساوی به ۹:۸:۴ است، که ما می‌توانیم این نسبت مولی را به نسبت کتلوی تبدیل نماییم وزن آن به ترکیب فیصدی برسیم.

چنانچه دیده می‌شود:


(1mol(Asprin)-----9mol(C


(1mol(Asprin)-----8mol(H


(1mol(Asprin)-----4mol(O

حال این تعداد مول‌ها را به g تبدیل می‌نماییم:

1mol(O)-16g 1mol(H)- 1.001g 1mol(C) -12g
4mol(O)- xg 8mol(H)- xg 9mol- xg
X=64g x=8.08g x= 108.0

کتله مجموعی یک مول آسپرین مساوی می‌گردد به:

64.0+ 8.08 +108.0= 180 .08

حال اگر کتله هر عنصر را تقسیم به کتله مجموعی و ضرب در ۱۰۰ نماییم فیصدی عناصر به دست می‌آید.

حال این تعداد مول‌ها را به g تبدیل می‌نماییم

کتله مجموعی یک مول آسپرین مساوی می‌گردد به:

$$108_g + 8,08_g + 64,0_g = 180_g$$

حال اگر کتله هر عنصر را تقسیم به کتله مجموعی و ضرب در ۱۰۰ نماییم فیصدی عناصر به دست می‌آید.

$$\%C = \frac{108.100}{180} gc = 60.0\%$$

$$\%H = \frac{8.08_g H}{180} \cdot 100 = 4.49\%$$

$$\%O = \frac{64.0_g O}{180} \cdot 100 = 35.6\%$$

جواب درست را با استفاده از جمع نمودن فیصدی‌ها که با مساوی به ۱۰۰ شود چک می‌نماییم.

مثال: ویتامین C یا اسکارسک اسید تشکل از C 40.92%، H 4,58% و O 54.50% می‌باشد

فورمول تجربی آنرا دریابید.

حل: فیصدی‌های هر عنصر را تقسیم به کتله اتومی شان می‌نماییم تا به مول تبدیل شوند

$$C:H:O\ \frac{40.92}{12}:\frac{4.58}{1,01}:\frac{54.50}{160}=3,41:4,53:3.41$$

حال تمام اینها را تقسیم کوچکترین‌های می‌نماییم، یعنی:

$$\frac{3.41}{3.41}:\frac{4,53}{3.41}:\frac{3.41}{3,41}=1:1,33:1$$

پس در این صورت فورمول تجربی شکل ذیل را دارا می‌باشد:



حال این اندکس‌ها را که اعداد عشاری می‌باشد تا زمانی به اعداد صفر و ضرب می‌نماییم تا اعداد تام حاصل شوند:

ضرب (۲) 

یاضرب (۳) 

مثال: گلوکوز دارای 40.00% کاربن، 6.71% هایدروجن و 53.29% تشکیل گردیده است. فورمول‌های تجربی و مالیکولی آنرا دریابید؟

حل: تعداد مول‌های هر عنصر را در ۱۰۰ گرام گلوکوز را دریافت می‌نماییم، یعنی:

$$\frac{40.00g(C)}{12.011g/mol}=3.330mol\ (C)$$

$$\frac{6.71g(H)}{1.008g/mol}=6.66mol(H)$$

$$\frac{53.29g(O)}{15.999g/mol}=3.331mol(O)$$

از ارقام به دست آمده تعداد مول‌ها معلوم می‌گردد که برای هر یک اتوم کاربن دو اتوم هایدروجن و یک اتوم اوکسیجن مطابقت می‌نماید. در این صورت فورمول ایمپیریک مطابقت به CH_2O می‌نماید. برای دریافت فورمول مالیکولی ایجاب می‌نماید تا معلومات اضافی ارائه شود. طور مثال اگر گفته شود که وزن مالیکولی حقیقی ماده ۱۸۰ باشد که در آن صورت خواهیم داشت که:

$$180=[12.011+2(1.008)+15.999]_x=$$

$$X=\frac{180}{30.026}=5.99\approx 6$$

پس فورمول مالیکولی گلوکوز عبارت خواهد بود از: 

مثال: 1.367g یک ماده عضوی را در جریان اوکسیجن خشک احتراق دادیم که در نتیجه آن $3.002gCO_2$ و $1.640gH_2O$ تشکیل گردیده است. هرگاه مرکب متشکل از کاربن، هایدروجن و اوکسیجن باشد فورمول تجربی این مرکب را دریافت نمایید.

حل: از روی مقادیر آب و کاربن دای اوکساید به دست آمده مقدارهای H و C را در مرکب که در معرض احتراق قرار گرفته است تعیین می‌گردد.

$m(C)=\frac{1mol\ C}{1mol\ CO_2}(3.002gCO_2)=0.819g\ (C)$

$m(H)=\frac{2mol\ H}{1mol\ H_2O}(1.640g\ H_2O)=0.1835(H)$

مقدار اوکسیجن را در سمپل از روی محصولات سوخت، یعنی H_2O و CO_2 تعیین شده نمی‌تواند، زیرا معلوم نیست که اوکسیجن H_2O و CO_2 از مرکب تشکیل شده و یا از جریان اوکسیجن آزاد خشک، ولی مقدار اوکسیجن نمونه را از رابطه ذیل تعیین شده می‌تواند.

m(O) =m(نمونه) -m(C)-n(H) =1.367-0.819-0.184=0.364g

و حال تعداد مول‌های هر یکی از عناصر را طبق معمول دریافت می‌نماییم:

$Mol\ of\ (C)=\frac{0.819g}{12g/mol}=0.682$

$Mol\ of\ (H)=\frac{0.1835g}{1.008g/mol}=0.1820$

$Mol\ of\ (O)=\frac{0.1835g}{1.008g/mol}=0.0228$

و حال هر یکی از این اعداد را تقسیم کوچکترین شان، یعنی 0.1820 می‌کنیم که در آن صورت خواهیم داشت که:

$\frac{0.682}{0.0228}:\frac{0.1820}{0.0228}:\frac{0.0228}{0.0228}=3:8:1$

در نتیجه فورمول مالیکولی شکل ذیل را به خود می‌گیرد: C_3H_8O

تمرینات

۱. نسبت اعداد تام ثابت بین دو مرکب NO و N_2O_4 را دریافت نموده و بگویید به کدام قانون مرتبط اند.

۲. بالای تعامل ذیل قانون تحفظ کتله را تطبیق نمایید.



$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$$

۳. دلیل اینکه چرا کتله‌های مواد تعامل کننده در جریان تعاملات گوناگون کیمیاوی تغییر نمی‌کند با وجودی که در تعاملات کیمیاوی خاصیت مواد کاملاً تغییر می‌نماید و مواد جدید با خواص کاملاً جدید تشکیل می‌گردند، چیست؟

۴. معادل گرام‌های مرکبات Calciumphosphate $Ca_3(PO_4)_2$، $KAl(SO_4)_3$ و NaH_2PO_4 را دریافت نمایید؟

۵. قانون نسبت‌های حجمی گیلوسک بالای کدام نوع تعاملات در کدام حالت فزیکی قابل تطبیق بوده و چرا؟

فصل ششم
قوانین گازات آیدیال

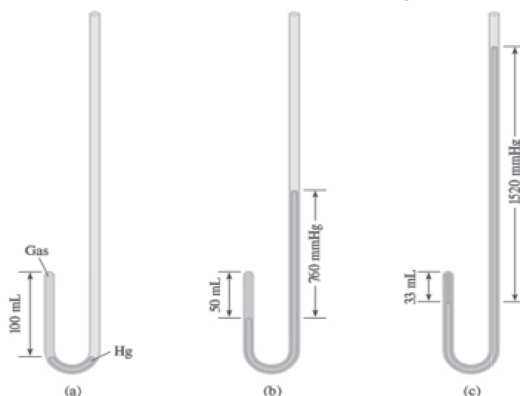
اهداف آموزشی

- تعریف گاز آیدیال
- قوانین بایل – ماریوت، چارلس و اوگدرو
- حصول معادله حالت گازات آیدیال از قانون فالذکر
- رابطه بین فشار قسمی و فشار مجموعی مخلوطی از گازات
- تطبیق قانون گرهام

گازات آیدیال گازاتی را می‌نامند که عمل متقابل بین ذرات آنها قابل انصراف باشد. به همین ترتیب از حجم مالیکول‌های گازات در مقابل حجم ظرفی که گاز در آن قرار دارد صرف نظر شده می‌تواند.

٦، ١. قانون بایل ماریوت (Boyle'S .M)

رابرت بایل در قرن ١٧ گازات را مورد مطالعه قرار داده. نامبرده در یک سلسله از تجارب انجام دادهٔ خود رابطه بین حجم و فشارگاز را دریافت نمود.



شکل (٦-١). تأثیر فشار بالای حجم (قانون بایل)

طوری که از اشکال فوق دیده می‌شود با زیاد شدن فشار، حجم گازات کاهش میابد؛ به عباره دیگر حجم گازات تناسب معکوس به فشار آنها دارد که افاده ریاضیکی این تناسب معکوس شکل ذیل را دارا می‌باشد:

T=constant $P \sim 1/V$

$PxV=K$

در رابطه فوق K ضریب تناسب است. رابطه اخیر قانون بایل را ارائه می‌کند که مطابق بـه آن بـه درجـه حرارت ثابت فشار یک گاز معکوساً متناسب به حجم آن است. معادله بالا را می‌توان به شکل ذیل نوشت:

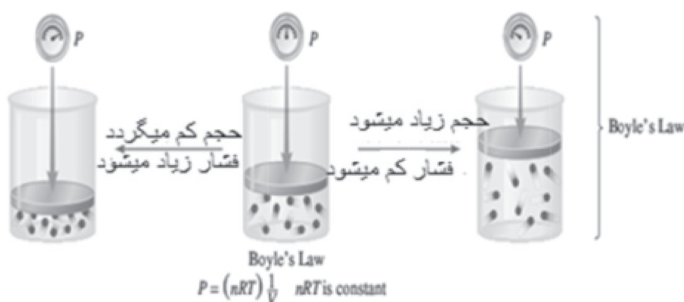
$PxV = k$

این شکل رابطه بیان می‌نماید که حاصل ضرب حجم گاز در فشار آن ثابت است. در شکل (47:b) (قانون بایل) رابطه بین معکوس حجم گازات و فشار وارده بالای آنها نشان داده شده است. همچنان در شکل(a: 47) گراف وابستگی فشار با حجم گاز نشان داده شده است در صورتی کـه درجـه حـرارت ثابت یعنـی جریـان ایزوترمیک نشان داده شده است.

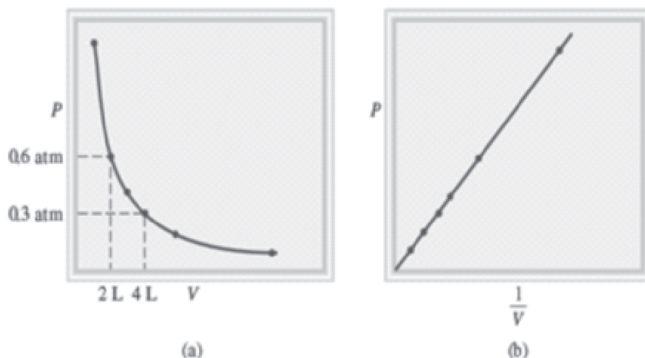
باز هم اگر درجه حرارت گاز ثابت نکهداشته شود و فشار آنرا تغییر دهیم حجم آن نیز تغییر نموده و رابطه ذیل را خواهیم داشت.

$P_1xV_1 = P_2x\ V_2 = k$

در صورتیکه V_1 و V_2 حجم‌های گاز به فشارهای P_1 و P_2 باشد.



شکل (۷ – ۱). اثرگذاری فشار بالای حجم



شکل. (۷ – ۲)a: گراف وابستگی معکوس حجم با فشار / **b:** گراف وابستگی حجم با فشار

۶، ۲. قانون چارلس – گیلوساک (Charles's; Gay- lusac)

در این قانون ارتباط حجم یک گاز با درجه حرارت مطلقه آن به مطالعه گرفته شده است، در صورتی که فشار آن ثابت باشد. تجارب نشان می‌دهد که حجم یک گاز به اثر بلند رفتن هر درجه سانتیگرید به اندازه $\frac{1}{273}V_0$ حجم اولی آن افزایش میابد یعنی:

$$V_1 = V_0 + \frac{1}{273}V_0$$

اما اگر درجه حرارت یک گاز به ۲ درجه سانتیگرید بالا برده شود در آن صورت تزاید حجم مساوی می‌گردد به:

$$V_2 = V_0 + \frac{2}{273}V_0$$

بلاخره در صورتی که درجه حرارت گاز به t درجه بالا برده شود در آن صورت خواهیم داشت که:

$$V_t = V_0 + \frac{t}{273}V_0$$

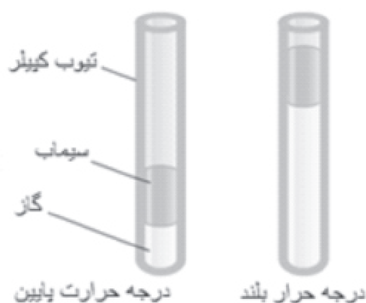
$$V_0\left(\frac{273+t}{273}\right) \Longrightarrow V = V = V_0\left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

اگر $273 + t = T$ قرار داده شود و در ضمن $\frac{V_0}{273} = k$ باشد در آن صورت خواهیم داشت که:

$$V \sim T \quad , \quad V=KT \quad , \quad V/T = K \qquad V_1/T_1 = V_2/T_2$$

$V_n/T_n=k$ شکل دیگر قانون چارلس به این شکل بیان شده می‌تواند: در صورتی که حجم و مقدار گاز ثابت باشد فشار آن تناسب مستقیم به درجه حرارت مطلقه آن دارد.

$$P \sim T, \quad P = k\,T \quad , \quad P/T = K \qquad , P_1/T_1 = P_2/T_2 \quad \ldots\ldots P_n/T_n$$



شکل (۷ – ۳) وابستگی درجه حرارت با حجم



شکل (۷ – ٤) شیمای قانون چارلس

٦، ۳. قانون اوگدرو (Avogadr's low)

این قانون در سال ۱۸۱۱ توسط اوگدرو پیشکش گردید که مطابق به آن حجم‌هـای مسـاوی گـازات کـه دارای شرایط حرارت و فشار یکسان می‌باشند دارای تعداد مساوی ذرات (مالیکول‌ها) می‌باشند. از ایـن قـانون اوگدرو نتیجه می‌شود که به شرایط نورمال (101.3kp =1at) فشار و $0^{\circ}C$ حرارت یک مول هـر گـاز حجـم 22.4ℓ را شغال می‌کند. در نتیجه داریم که حجم یک گاز تناسب مستقیم به تعداد مـول همـان گـاز دارد در صورتیکه فشار و درجه حرارت ثابت باشد. افاده ریاضیکی قانون اوگدرو به شکل ذیل ارائه شده می‌تواند.

$V = k\,n$ یا $V \sim n$



شکل (۷ – ٥) شیمای قانون اوگدرو

٦، ٤. معادله حالت گازات آیدیال (The ideal gas equation)

این معادله رابطه بین حجم، فشار، درجه حرارت مطلقه و مقدار گاز را برقـرار مـی‌سـازد. از قـوانین بایـل، گیلوساک و اوگدرو داریم که:

$V\sim 1/P$ (at constant n and T)

$V\sim T$ (at constant n and P)

$V\sim n$ (at constant P and T)

با استفاده از هر سه معادله داریم که:

$$V\sim \frac{nT}{P} \quad , \quad V=R\frac{nT}{P} \quad , \quad PV=nRT$$

از معادله حالت گازات داریم که $R=\frac{PV}{nT}$ است که از این‌جا با وضع نمودن قیمت‌های فشار، درجه حرارت و حجم از حالت نورمال داریم که:

$$R=\frac{PV}{nT} \quad , R=\frac{(1at)(22.414\ell)}{(1mol)273.15k} = 0.082057\frac{\ell.at}{mol.k}$$

از جانب دیگر داریم که:

قبل از تغییر $R=P_1V_1/n_1T_1$

بعد از تغییر $R=P_2V_2/n_2T_2$

بناً داریم که:

$$P_1V_1/n_1T_1 = P_2V_2/n_2T_2$$

چنانچه می‌دانیم در اکثر موارد مقدار گاز ثابت بوده و تغییر نمی‌کند یعنی: $n_1=n_2$ پس داریم که:

$$P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$$

از معادله حالت گازات غرض تعیین کتله مالیکولی و کثافت مواد گاز مانند استفاده به عمل می‌آید.

چون $n=m/\mu$ است m– کتله گاز و μ– کتله مالیکولی آن است با تغییر شکل معادله بالا و وضع نمودن قیمت n دران خواهیم داشت که:

$$\frac{P}{RT}\frac{m}{\mu V} = \text{ویا} \qquad \frac{n}{V}=\frac{P}{RT}$$

ازا ینکه $d=m/V$ است پس $d=\frac{P\mu}{RT}$ و از این‌جا $\mu=\frac{dRT}{P}$ است.

مثال: در یک تجربه یک گاز به رنگ سبز مایل به زرد به دست آمده است که کثافت آن به $36°C$ حرارت و $2.88at$ فشار مساوی به $7.71g/ml$ است وزن مالیکولی و فورمول کیمیاوی گاز مذکور را دریابید؟

$$\frac{dRT}{P} = \frac{\left(7.71\frac{g}{l}\right)\left(0.0821\, l\frac{at}{molxK}\right)(36+273)K}{2.88at} = 67.9g/mol = \mu$$

فورمول مالیکولی گاز مذکور باید به ClO_2 مطابقت کند.

٦، ٥. فشار جزئی (قسمی) و قانون دالتون

قانون گازات نه تنها برای گازات خالص مورد استفاده قرار می‌گیرد، بلکه می‌توان از آن برا ی مخلوط گازات نیز استفاده نمود. طور مثال برای هوا که یک مخلوطی از گازات به شمار می‌رود. فشار، حجم، درجه حرارت و مقدار مخلوطی از گازات توسط معادله گازات آیدیال با همدیگر در ارتباط قرار گرفته می‌توانند.

سوال ایجاد می‌شود که فشار یک مخلوط گاز را چه تشکیل می‌دهد؟

از آنجایی که فشار یک گاز خالص به درجهٔ حرارت و فشار ثابت مستقیماً متناسب به مقدار آن گـاز یعنـی $\left(P=\frac{nRT}{V}\right)$ است. در یک مخلوط گاز نیز فشار وارده از طرف گازات انفرادی مستقیماً متناسب بـه مقـدار همان گاز در محلول می‌باشد. به عبارت دیگر فشار مجموعی که توسط یک مخلوط گازات در یک کانتینر بـه به حجم V و درجه حرارت T ثابت مساوی به مجموع فشارهایی است که هر گاز به نوبه خود در کـانتینر وارد می‌کنند. در نتیجه قانون دالتون را به طور ذیل بیان شده می‌تواند:

$$P_{total}=P_1+P_2+P_3+......$$

در صورتی که P_3, P_2, P_1 فشار هر یکی از گازات باشد.

فشارهای وارده توسط هر یکی از گازات مخلوط P_3, P_2, P_1 به نام فشار قسمی یا جزئی یاد می‌گردد.

$$P_1=n\left(\frac{RT}{V}\right);\quad P_2=n_2\left(\frac{RT}{V}\right);\quad P_3=n_3\left(\frac{RT}{V}\right)....$$

چون تمامی گازات در مخلوط دارای عین درجه حرارت و حجم اند پس قانون دالتون را می‌توان به شـکل ذیل بازنویسی کنیم:

$$P_{total}=\left(n_1+n_2+n_3+......\right)\left(\frac{RT}{V}\right)$$

غلظت هر یکی از گازات در مخلوط توسط مول فرکشن (X) ارائه می‌شود.

$X=\frac{n_i}{n_s}$ در صورتیکه n_i مول‌های جز داده شده مخلوط و n_s مجموعه مول‌های تمام اجزای مخلوط باشد.

به این ترتیب مول فرکشن جز اول مخلوط مساوی است به:

$$x_1=\frac{n_1}{n_1+n_2+n_3+...}=\frac{n_1}{n_{total}}$$

از جانب دیگر چون $n=\frac{PV}{RT}$ است پس می‌توانیم بنویسیم که:

$$X_1=\frac{P_1\left(\frac{V}{RT}\right)}{P_{total}\left(\frac{V}{RT}\right)}=\frac{P_1}{P_{total}}$$

و یا در نهایت داریم که: $P_1=x_1.P_{total}$

رابطه اخیر نشان می‌دهد که فشار جزئی که هر یکی از گاز مخلوط وارد می‌کند، مساوی به حاصل ضـرب مول فرکشن همان گاز در فشار عمومی مخلوط است.

بـه عنـوان مثـال فشـار هـوا کـه متشـکل از گـازات CO_2, Ar, O_2, N_2 بـا سـهم مـولی بالترتیـب $0.0093, 0.2095, 0.7808$ و 0.00036 می‌باشد، مساوی می‌گردد به:

$$P_{N_2} = 0.7808at = 593.4\ mm_{Hg}$$
$$P_{O_2} = 0.2095at = 159.2\ mm_{Hg}$$
$$P_{Ar} = 0.0093at = 7.1\ mm_{Hg}$$
$$P_{CO_2} = 0.00093at = 0.3\ mm_{Hg}$$
$$P_{air} = 1.000at = 7.60\ mm_{Hg}$$

قانون دالتون جنبه عملی داشته و در موارد مختلف از آن استفاده می‌شود. طور مثال تنظیم کننده فشار قسمی اوکسیجن و مواد بی‌هوش کننده در اتاق عملیات شفاخانه با استفاده از قانون دالتون صورت می‌گیرد. همچنان در تحقیقات تحت‌البحری و غیره از این قانون استفاده می‌شود.

٦، ٦. قانون گراهام (قانون انتشار و نفوذ گازات)

هرگاه دو گاز در تماس همدیگر قرار گیرند، یکی در دیگری انتشار نموده و مخلوط متجانس را تشکیل می‌دهد. نسبت سرعت‌ها انتشار دو گاز در گاز سومی وابسته کثافت‌های این دو گازات است. گراهام در سال ۱۸۲۹ تجاربی را در این رابطه انجام داده و به این نتیجه رسید که:

سرعت‌های نسبی انتشار گازات در عین شرایط معکوساً متناسب به جذر مربع کثافت این گازات است.

$$\frac{V_A}{V_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

در این رابطه V_A و V_B سرعت‌های نفوذ گاز A و B و ρ_A و ρ_B کثافت‌های آنها می‌باشد.
قانون گراهام را به شکل ذیل نیز می‌توان نوشت:

$$\frac{V_A}{V_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

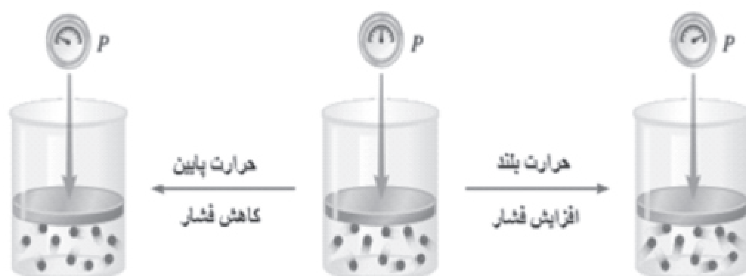
در این صورت M_A و M_B کتله‌های مالیکولی گازات A و B باشد. دیفوژن گاز، یعنی نفوذ گاز از مجرای فوق‌العاده خورد، در خلا نیز از قانون گراهام پیروی می‌کند. از قانون گراهام غرض جدا ساختن ایزوتوپ‌های یورانیم استفاده می‌شود. همچنان از قانون مذکور در جهت تعیین کتلهٔ مالیکولی گاز در مقایسه با کتله مالیکولی گاز دیگر کار گرفته می‌شود.

تمرینات

۱. در صورت شرایط حرارت و فشار ثابت، حجم گازات با افزایش تعداد مول‌ها افزایش میابد. این تغییر در حجم مربوط به کدام قانون بوده و معادله ریاضیکی آنرا تحریر دارید؟

۲. چرا کثافت گازات تحت شرایط اتموسفیری بسیار زیاد کمتر نسبت به کثافت جامدات و مایعات است و همچنان از کدام واحد به قسم معمولی برای کثافت گازات کار می‌گیرند.

۳. شیمای ذیل را ملاحظه نموده و بگویید که مربوط به کدام قانون گازات می‌گردد.



شکل (٦ - ۷). اثرگذاری حرارت بالای فشار گازات

۴. حجم گاز را در شرایط STP به (لیتر) محاسبه نمایید که توسط 7.40g گاز NH_3 اشغال شده باشد.

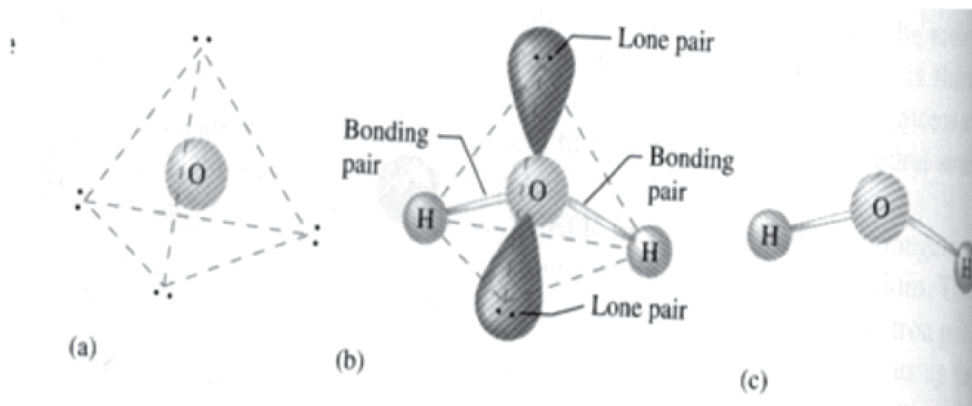
۵. کتله مالیکولی گازی را دریابید که 560cc آن به شرایط STP دارای کتله 1.55g باشد. جواب: 62.0g/mol

فصل هفتم

روابط کیمیاوی

اهداف آموزشی

- رابطه کیمیاوی و عوامل تشکیل آن
- مشخصات رابطه کیمیاوی
- انواع روابط کیمیاوی
- دلایل قطبی شدن رابطه اشتراکی
- رابطه هایدروجنی به مثابه روابط بین المالیکولی



شکل (۷ –۱). اشکال مالیکول‌ها

عناصر در طبیعت به شکل آزاد و منزوی بسیار کم به نظر می‌خورند. معمولاً اتوم یا با اتوم‌های همنوع خود مانند H_2, Cl_2, O_2, N_2 و یا هم با اتوم‌های عناصر مختلف تعامل نموده و مالیکول‌های مختلف را تشکیل می‌دهند که این امر در نتیجه تشکیل رابطه کیمیاوی بین اتوم‌ها صورت گرفته می‌تواند. رابطه کیمیاوی عبارت از مجموعه قوه‌هایی است که بین دو اتوم و یا گروپی از اتوم‌ها عمل نموده که در نتیجه این قوه‌ها مالیکول تشکیل می‌گردد.

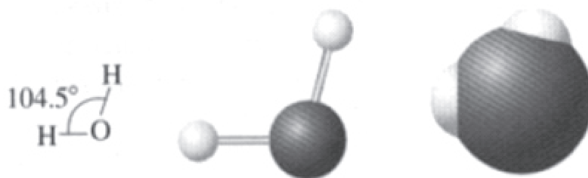
۷، ۱. مشخصات رابطه کیمیاوی

رابطه کیمیاوی توسط پارامترهای آن مشخص می‌گردد و پارامترهـای رابطـه کیمیـاوی عبارتنـد از طـول رابطه، انرژی رابطه، زاویه ولانسی و غیره.

۱. **طول رابطه:** عبارت از فاصله بین مراکز اتوم‌های با هم در ارتباط را گوینـد کـه بـه A° و یـا نـانومتر نمایش داده می‌شود. هر قدر طول رابطه خورد باشد استحکام آن بیشتر است و بـرعکس. در مـالیکول آب فاصله بین هایدروجن و اکسیجن مساوی به 0.096nm است.

۲. **انرژی رابطه:** انرژی رابطه عبارت از معیار استحکام رابطه است، به عباره دیگر انرژی رابطه عبارت از مقدار کار و یا صرف انرژی جهت قطع آن است. از این‌جا نتیجه می‌شود زمانیکه رابطـه بـین دو اتـوم برقرار می‌گردد انرژی آزاد می‌گردد، به عباره دیگر مجموعه انرژی‌های اتـوم‌هـای منـزوی نسـبت بـه اتوم‌های با هم در ارتباط بیشتر است و در صورت تشکیل رابطه انرژی به حالت $\min imium$ خـود می‌رسد. انرژی رابطه در $H-H$ مساوی به $435kj/mol$ و از فلورین $159kj/mol$ است.

۳. **زاویه ولانسی:** عبارت از زاویه‌یی است که در اثر تقاطع خطـوطی کـه بـه صـورت خیـالی از مراکـز اتوم‌های با هم در ارتباط عبور داده می‌شوند تشکیل می‌گردد. زاویه ولانسی آب مساوی بـه 104.5^0 است.



شکل (۷-۲). ساختمان زاویوی آب

۷، ۲. انواع روابط کیمیاوی

با در نظرداشت تقسیمات ابر الکترونی در مالیکول و یا هم تقسیمات کثافت الکترونی در مـالیکول روابـط کیمیاوی را به اشتراکی $\text{cov}\,alent$، برقی یا $ionic$، کواردنیشنی و فلزی تقیسیم نموده اند.

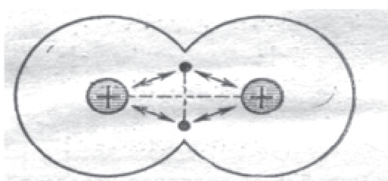
۷، ۲، ۱. رابطه اشتراکی یا (Covalent bond)

تشکیل رابطه کوالنت را در مالیکول هایدروجن (H_2) مورد مطالعه قرار می‌دهـیم. در اثـر نزدیـک شـدن اتوم‌های H_A, H_B به همدیگر بین آنها شش نوع عمل متقابل صورت می‌گیرد:

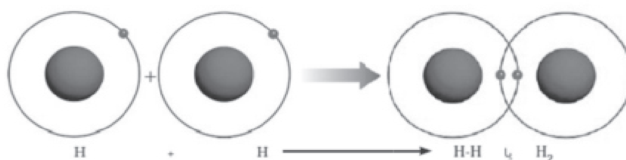
۱) قوه‌های دفع بین هسته‌ها

۲) قوه‌های دفع بین الکترون‌ها

۳) قوه‌های جذب بین هر الکترون و دو هسته.



شکل (۷-۳). شش قوه‌یی که در مالیکول هایدروجن عمل می‌کند.



شکل (۷-٤). تشکیل رابطه اشتراکی در مالیکول هایدروجن.

الکترون‌هایی که بین دو هسته اتوم‌ها قرار می‌گیرند قوه‌های دفع چارج‌های مثبت را خنثا نموده و آنها را در یک مالیکول ارتباط می‌دهند. در مالیکول هایدروجن هر دو الکترونی که رابطه را تشکیل می‌دهند در ساحه معینی که توسط هسته‌ها محدود می‌گردد قرار گرفته و در نتیجه پوشش ابرهای الکترونی آنها مالیکول را می‌سازد.

ابر الکترونی مالیکولی نسبت به سویه انرژی اتوم اوربیتال در سویه‌های پایین انرژی قرار دارد. بناً نتیجه می‌شود که به خاطر تشکیل رابطه اشتراکی یک – یک الکترون از هر اتوم با هم در ارتباط قرار گرفته، جوره الکترونی مشترک را تشکیل می‌دهند که این جوره الکترونی مشترک به هردو اتوم به یک اندازه منسوب و مربوط می‌باشد یعنی:



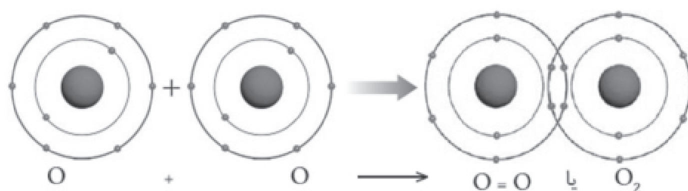
$$H-\uparrow+-\downarrow H \rightarrow H\uparrow\downarrow H$$



$$H.+.H \rightarrow H:H \Rightarrow (H_2)$$

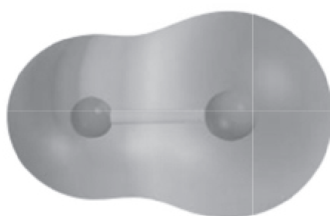
نتیجه می‌شود که رابطه اشتراکی رابطه ایست که در نتیجه مشترک قرار دادن دو الکترون بین دو اتوم (از هر اتوم یک – یک الکترون) ایجاد می‌گردد. ماهیت تشکیل رابطه کوالنت در این خلاصه می‌گردد که هر اتوم ساختمان الکترونی خود را به ساختمان الکترونی گازات نجیبه که از لحاظ انرژی خیلی با ثبات‌تر است می‌رساند.

هر جوره الکترونی در رابطه اشتراکی به یک اندازه به هردو اتوم ارتباط دارد، یا به عباره دیگر مرکز ثقل جوره الکترونی مشترک به یک فاصله از هردو اتوم قرار گرفته بنابر این رابطه‌یی که در نتیجه جوره الکترونی مشترک که به یک اندازه به هردو اتوم با هم در ارتباط باشد تشکیل گردد به نام رابطه اشتراکی غیر قطبی یاد می‌گردد.



شکل (۷-۵). تشکیل رابطه اشتراکی در مالیکول اوکسیجن.

در صورتیکه مالیکول از اتوم‌های تشکیل گردیده باشد که منفیت برقی شان تفاوت داشته باشد در این صورت جوره الکترونی مشترک از موقعیت متناظر نسبت به هردو اتوم تغییر نموده و به اتومی که دارای EN بیشتر است تقرب می‌نماید.



شکل (۷-٦). خاصیت الکتروستاتیک مالیکول HF به اساس تغییر رنگ: ناحیه با داشتن تعداد اعظمی الکترون به رنگ سرخ نشان داده شدهF و ناحیه با داشتن کمترین تعداد الکترون به رنگ آبی نمایش داده شده است که مربوط به اتوم هایدروجن H می‌گردد.

در نتیجه این تقرب مرکز ثقل چارج‌های $(+)$ و $(-)$ در مالیکول منطبق نبوده و بین شان یک فاصله ایجاد می‌گردد و فاصله مذکور به نام طول دایپول یاد می‌شود. چنین رابطه را به نام رابطه اشتراکی قطبی یا پولار (polar) می‌نامند.

باید گفت که هر قدر طول دایپول بزرگ باشد به همان اندازه مالیکول قطبی‌تر است. به خاطر اندازه‌گیری قطبیت رابطه از مومنت برقی دایپول استفاده می‌نمایند که از رابطه $\mu = Q.l$ به دست می‌آید. در این رابطه μ - مومنت برقی دایپول، Q - چارچ الکترون و l طول دایپول است. واحد مومنت برقی Cbxcm است. در مالیکول‌های ذیل روابطه قطبی ایجاد می‌گردد H_2O, H_2S, HCl, N_2O_5

مشخصه مهم رابطه اشتراکی را مشبوعیت آن تشکیل می‌دهد، یعنی قابلیت اتوم به خاطر تشکیل تعداد معین روابط اشتراکی. طور مثال اتوم اکسیجن صرف دو رابطه را تشکیل می‌دهد و بس، در مالیکول هایدروجن رابطه کیمیاوی توسط یک جوره الکترونی که دارای سپین‌های مختلف می‌باشد ایجاد می‌گردد.

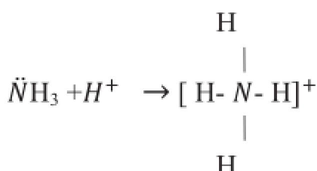
۷، ۲، ۲. رابطه کواردنیشنی

رابطه اشتراکی همیشه در نتیجه مشترک قرار دادن تعداد مساوی الکترون‌ها از اتوم‌های با هم در ارتباط

بر قرار نمی‌گردد، در بعضی موارد یکی از اتوم‌ها که تعامل می‌نماید دارای جوره الکترونی و اتـوم دیگـر دارای اوربیتال خالی می‌باشد که توسط جوره الکترونی آزاد متذکره اشغال می‌گردد که جهت توضیح بیشـتر موضـوع مثال ذیل را در نظر می‌گیریم:

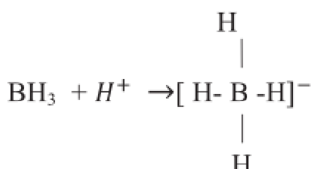


$NH_3 + HCl = NH_4Cl$



$$\ddot{N}H_3 + H^+ \rightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H-N-H \\ | \\ H \end{array}\right]^+$$

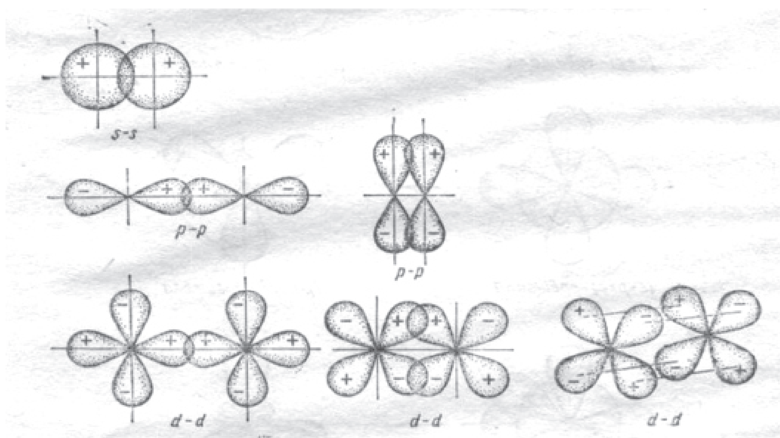
در رابطه فوق اتوم نایتروجن به نام اتوم دهنده الکترون و پروتون گیرنده آن است. به همین ترتیب رابطـه بین BH_3 و آیون هایدراید.



$$BH_3 + H^+ \rightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H-B-H \\ | \\ H \end{array}\right]^-$$

خاطر نشان می‌گردد که از لحاظ میخانیک کوانتم تشکیل رابطه کوالنت در اصل پوشش اتوم اوربیتـال‌هـا توسط همدیگر است و یک ساحه را که توسط هردو اتوم اوربیتال مشترکاً پوشانیده می‌شوند تشکیل می‌دهند.

از آنجایی که ابرهای الکترونی دارای اشکال مختلف می‌باشند، بناً پوشـش متقابـل آنهـا نیـز بـه اشـکال مختلف صورت می‌گیرد. با در نظرداشت طریقه پوشش اتوم اوربیتال‌ها توسط همدیگر و همچنـان تنـاظر ابـر الکترونی تشکیل شده روابط (σ)، (π) و δ را از همدیگر فرق می‌نمایند.



شکل (۷ – ۷). اشکال مختلف پوشش اتوم اوربیتال‌ها

رابطه سگما (σ): رابطه است که پوشش اتوم اوربیتال‌ها به استقامت خطی که مراکز اتوم اوربیتال‌هـا را

وصل می‌نماید صورت گیرد که در شکل فوق نشان داده شده است. طوری که در شکل نشان داده شده است پوشش‌های اوربیتال‌های s-s، s-p، p-p، d-d، s-d رابطه سگما σ را می‌سازند.

رابطه (π): رابطه‌یی است که پوشش اتوم اوربیتال‌ها به دو طرف خط که مراکز اتوم اوربیتال‌ها را وصل می‌سازد صورت گیرد. پوشش‌های p-p، d-d و p-d رابطه پای π را می‌سازد.

رابطه δ: رابطه‌یی است که در نتیجه پوشش هر چهار برگ اوربیتال‌های d که در مستوی‌های موازی قرار دارند صورت گیرد.

با در نظرداشت تناظر اوربیتال‌ها گفته می‌توانیم که الکترون‌های اوربیتال‌های s صرف در رابطه σ، الکترون‌های P در روابط σ,π و الکترون‌های d در روابط σ,π,δ سهم می‌گیرد برای الکترون‌های f پوشش‌های مختلف صورت می‌گیرد.

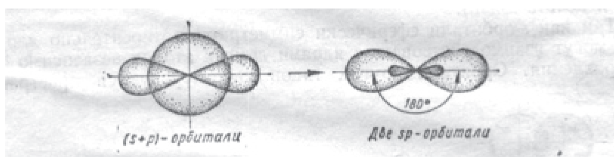
۷، ۳. هایبریدیزشن (Hybridization)

در ایجاد رابطه بین اتوم‌ها الکترون‌های سویه‌های مختلف انرژیکی سهم می‌گیرند، بنابر این سوال در مورد استحکام و هم قیمت بودن روابط از لحاظ انرژی آنها مطرح می‌گردد. طور مثال اتوم Be در حالت تحریک $1s^2 2s^1 2p^1$ در قشر الکترونی بیرونی خود دو الکترون تاقه دارد، بناً در مالیکول $BeCl_2$ روابط بین کلورین و بریلیم هم قیمت نیستند، زیرا یکی از این روابط از الکترون‌های 3s3p کلورین و رابطه دیگر از الکترون‌های 2p اتوم بریلیم و الکترون‌های $3p$ اتوم دیگر کلورین ایجاد می‌گردد. تجربه نشان می‌دهد که این دو رابطه از لحاظ انرژی هم قیمت بوده مالیکول $BeCl_2$ ساختمان خطی داشته و زاویه مالیکول مساوی به 180^0 است. برای توضیح این مطلب عالم امریکایی به نام $Poling$ نظریه هایبریدیزشن $(Hybridization)$ ارائه نمود. هایبریدیزشن عبارت از مخلوط شدن اتوم اوربیتال‌ها سویه‌های انرژیکی مختلف، ولی نزدیک است که در نتیجه آن به همان اندازه اوربیتال‌های هم شکل و با انرژی مساوی تشکیل گردد. در اثر هایبریدیزیشن شکل اولی اوربیتال‌ها و انرژی شان تغییر نموده، بناً اوربیتال‌های جدیداً تشکیل شده نسبت به اوربیتال‌های اولی تفاوت دارند. رابطهٔ که در نتیجه هایبریدیزیشن به وجود می‌آیند به مراتب دارای استحکام بیشتر است، زیرا در صورت هایبریدیزشن پوشش اوربیتال‌ها نسبت به اوربیتال‌های غیر هایبریدی به درجه اعظمی صورت می‌گیرد. چند مثال از هایبریدیزشن را در مالیکول‌های مختلف مورد بررسی قرار می‌دهیم:

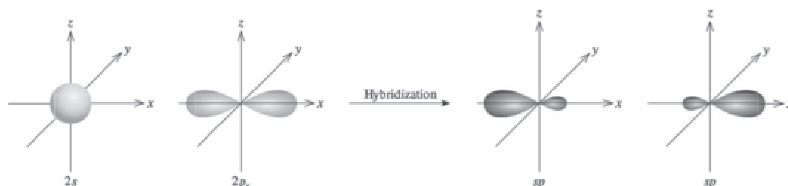
۷، ۳، ۱. هایبریدیزشن Sp

مالیکول بریلیم کلوراید $BeCl_2$ را در نظر می‌گیریم. اتوم بریلیم در حالت اساسی ساختمان الکترونی $1S^2 2S^2$ را دارا می‌باشد، یعنی در این صورت دارای الکترون‌های تاقه نمی‌باشد، با تحریک شدن این اتوم ساختمان $1S^2 2S^1 2P^1$ را به خود می‌گیرد که در این صورت دو الکترون تاقه به دست می‌آید که این عملیه

در نتیجه جذب انرژی صورت می‌گیرد. دیده می‌شود که یک الکترون تاقه در 2s و یک الکترون تاقه دیگر هم در $2P$ قرار دارد، اوربیتال‌های 2s و 2p که از لحاظ انرژی نزدیک می‌باشد تداخل نموده اوربیتال sp را طبق شکل ذیل که خطی می‌باشد تشکیل می‌دهد.



شکل (۷ - ۸). هایبریدیزیشن sp



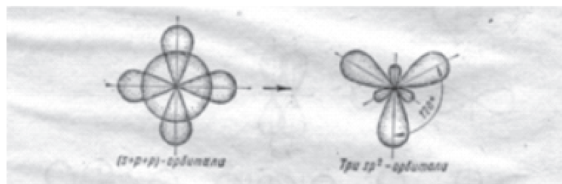
شکل (۷ - ۹). مراحل تشکیل هایبریدیزیشن sp



شکل (۷ - ۱۰). تشکیل هایبریدیزیشن sp در مالیکول خطی $BeCl_2$

۷، ۳، ۲. هایبریدیزشن SP^2

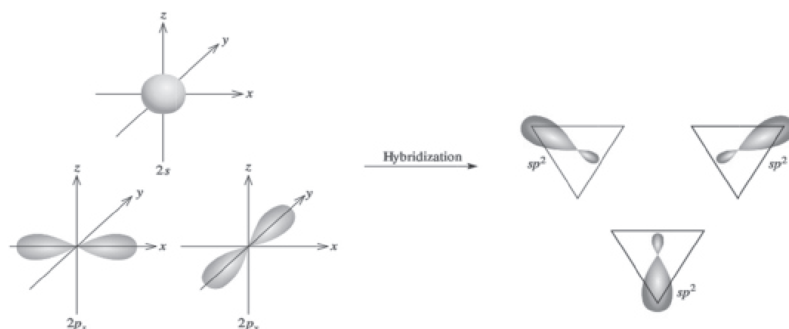
مالیکول BCl_3 را در نظر می‌گیریم. دیده می‌شود که بور B در حالت اساسی ساختمان الکترونی $1S^2 2S^2 2P^1$ را دارد که بعد از تحریک این اتوم ساختمان $1S^2 2S^1 2P^2$ را که دارای سه الکترون تاقه می‌باشد به خود می‌گیرد. در این صورت اوربیتال‌های $2S$ و دو اوربیتال $2P$ با هم مخلوط گردیده اوربیتال SP^2 را که شکل ترای گونال ($Trigonal$) را دارا می‌باشد تشکیل می‌دهد.



شکل (۷-۱۱). هایبریدیزیشن sp^2

سه اوربیتال SP^2 تشکیل شده با سه اتوم کلورین که دارای اوربیتال‌های P می‌باشد به تشکیل مالیکول

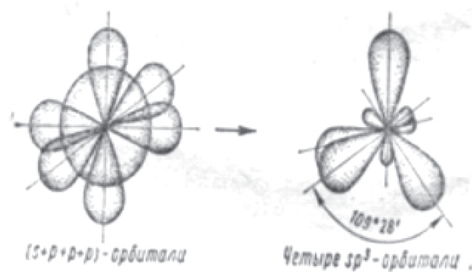
BCl_3 منتج می‌گردد.

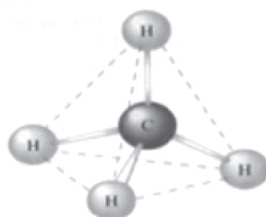


شکل (۷-۱۲). مراحل تشکیل هایبریدیزیشن sp^2

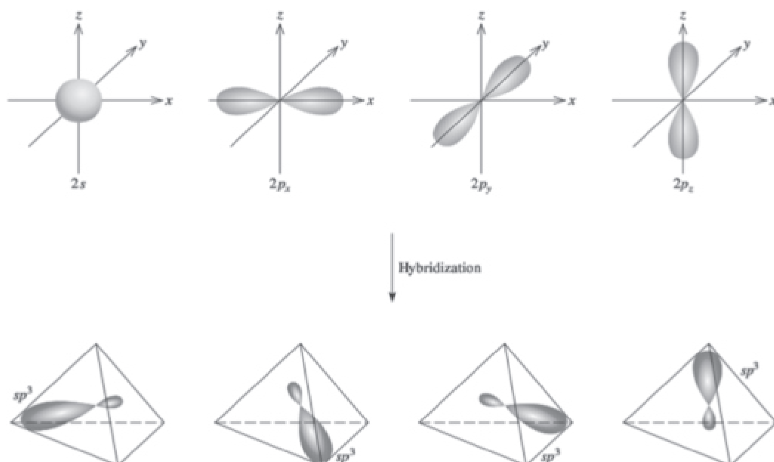
۷، ۳، ۳. هایبریدیزشن SP^3

طوری که دیده می‌شود در این صورت یک اوربیتال S با سه اوربیتال P مخلوط گردیده است، طور مثال در مالیکول میتان: اتوم کاربن در حالت اساسی دارای ساختمان الکترونی $1S^2 2S^2 2P^2$ می‌باشد که صرف دو الکترون تاقه دارد. با تحریک شدن این اتوم ساختمان الکترونی $1S^2 2S^1 2P^3$ که در نتیجه چهار الکترون تاقه حاصل می‌گردد تشکیل می‌شود. در این صورت یک اوربیتال $2S$ با سه اوربیتال p مخلوط گردیده چهار اوربیتال SP^3 را که ساختمان ترایدریک $(Tetrider)$ دارد را تشکیل می‌دهد که بعد از آن چهار اتوم هایدروجن به آن نصب گردیده مالیکول میتان را تشکیل می‌دهد.





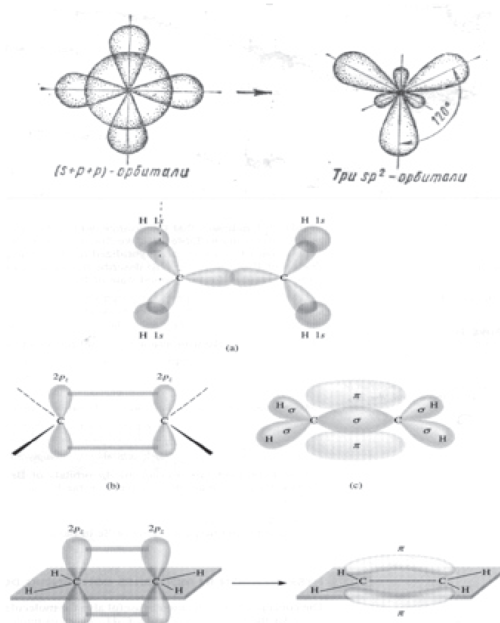
شکل (۷ – ۱۳). هایبریدیزیشن sp^3 و تشکیل ساختمان تتراهیدر



شکل (۷ – ١٤). مراحل تشکیل هایبریدیزیشن sp^3

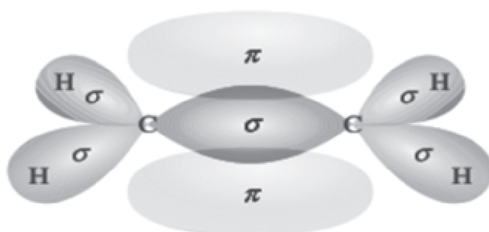
۷، ۳، ٤. هایبریدیزیشن در مالیکول‌های چند رابطوی

۱) به عنوان مثال مالیکول ایتلین را در نظر می‌گیریم که دارای فورمول ذیل است. $CH_2 = CH_2$ اتوم کاربن که دارای ساختمان الکترونی $1S^2 2S^2 2P^2$ است به ساختمان $1S^2 2S^1 2P^3$ تحریک می‌گردد و بعداً هایبریدیزشن SP^2 را متحمل می‌گردد یعنی:



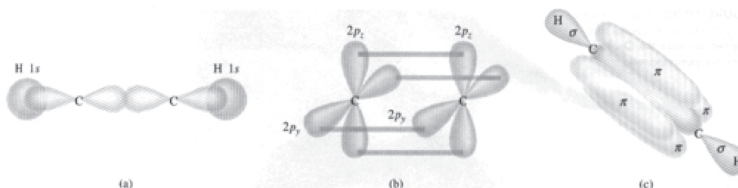
شکل (۷ – ۱۵). تشکیل رابطه دوگانه در مالیکول ایتلین

دیده می‌شود که یکی از اوربیتال‌های p سهم نگرفته و دو اوربیتال دیگر p با اوربیتال‌های s اوربیتال‌های هایبرید شده sp^2 که شکل مثلثی را دارا می‌باشد تشکیل داده که زاویه بین شان ۱۲۰ درجه می‌باشد. پس در مالیکول دو رابطه بین اتوم‌های کاربن-کاربن موجود است که یکی از این روابط رابطه σ و دومی آن رابطه π است، به عباره دیگر رابطه دوگانه حاکم است. طول رابطه $C-C$ مساوی به $1.54\,A^0$ و از $C=C$ مساوی به $1.34\,A^0$ است.



شکل (۷ – ۱٦). تشکیل رابطه π در مالیکول ایتلین

۲) حال مالیکول استیلین را در نظر می‌گیریم: در این صورت هر اتوم کاربن با تشکیل اوربیتال هایبریدی sp با اتوم کاربن دیگر و یک اتوم هایدروجن رابطه σ را تشکیل می‌دهد، علاوه بر آن از هر اتوم کاربن دو تا اوربیتال‌های p فارغ مانده است که آنها بین خود تداخل نموده روابط π را می‌سازند. بدین ترتیب در مالیکول استیلین بین دو اتوم کاربن سه رابطه که یکی آن از نوع σ و دو تای دیگر آن از نوع روابط π می‌باشد حاکم است، مالیکول $CH = CH$ شکل خطی را دارد.



شکل (۷ – ۱۷). تشکیل رابطه سه گانه در مالیکول استیلین

۷، ٤. رابطه آیونی (Ionic bond)

هرگاه فلز سودیم Na را در کنار گاز کلورین قرار دهیم یک تعامل سریع انجام می‌شود که محصول تعامل سودیم کلوراید $NaCl$ می‌باشد که یک جسمی متشکل از آیون‌های Na, Cl می‌باشد:

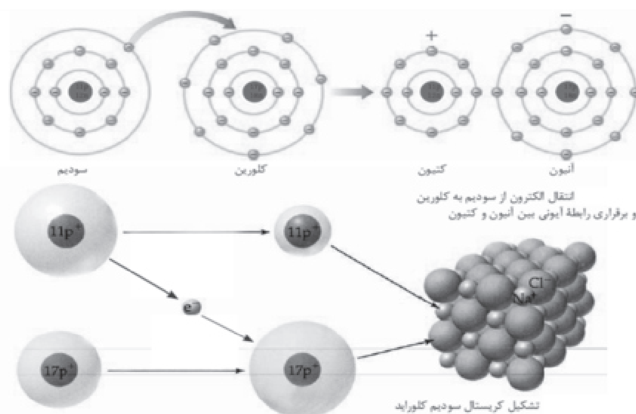


$$2Na_{(s)} + Cl_{2_{(g)}} \rightarrow 2NaCl_{(s)}$$

تشکیل Na^+ از سودیم و Cl^- از Cl_2 نشان می‌دهد که سودیم یک الکترون از دست داده و آن الکترون توسط اتوم کلورین گرفته می‌شود، یعنی:



$$Na\text{-}e \rightarrow Na^+ \qquad Cl + e \rightarrow Cl^-$$
$$Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl$$



شکل (۷ – ۱۸). تشکیل رابطه آیونی بین کلورین و سودیم

با دادن و گرفتن الکترون سودیم ساختمان الکترونی گاز نیون و کلورین ساختمان الکترونی گاز نجیبه ارگون را به خود می‌گیرد. تشکیل یک ترکیب آیونی یک تعامل اکزوترمیک است، یعنی مرکب تشکیل شده سودیم کلوراید دارای انرژی کمتر بوده و نسبت به عناصر تشکیل دهنده خود پایدارتر می‌باشد. در تعاملات آیونی تعداد الکترون هایی که عنصر یا عناصر از دست می‌دهند مساوی به الکترون‌هایی است که توسط عنصر دیگر گرفته می‌شود. بنابر این تعداد آیون‌های مثبت، یعنی کتیون‌ها و آیون‌های منفی، یعنی انیون‌ها مساوی اند. علت پایداری مرکبات آیونی عبارت از عمل قوه‌های جذب بین چارج‌های مثبت و منفی می‌باشد.

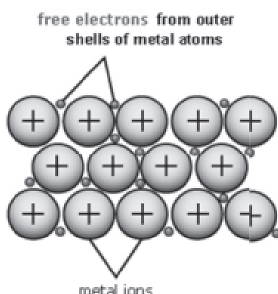
در نتیجه گفته می‌توانیم رابطه کیمیاوی که در نتیجه قوه‌های جاذبه بین آیون‌های مثبت و منفی (قوه الکتروستاتیکی آیون‌ها) ایجاد می‌گردد به نام رابطه آیونی یاد می‌گردد. مرکبات آیونی با داشتن قوه‌های جاذبه آیونی در بین شان شکننده و دارای درجات بلند حرارت ذوبان اند. مرکبات آیونی در محلل‌های قطبی مثلاً آب حل می‌گردند.

۷، ۵. رابطه فلزی یا Metallic bond

عناصر فلزی با داشتن هدایت برقی و حرارتی بلند در شرایط عادی از متباقی عناصر قابل تفریق می‌باشد. این خواص فلزات مربوط به ساختمان الکترونی آنها و خصوصیت تشکیل کریستال شان می‌شوند. در یک کریستال فلزی تعداد الکترون‌های ولانسی اتوم‌ها نسبت به اوربیتال‌های خالی آن به مراتب کمتر می‌باشد. از جانب دیگر فلزات دارای انرژی آیونایزیشن بسیار کم بوده، بناً الکترون‌های ولانسی ارتباط ضعیف به اتوم داشته و به آسانی می‌توانند در تمام شبکه کریستال حرکت نموده و از همین باعث آنها را به نام الکترون‌های آزاد و یا گاز الکترونی می‌نامند.

روابط حاکم در بین فلزات که در نتیجه مشترک قرار دادن الکترون‌های نه تنها دو اتوم فلز، بلکه از تمام اتوم‌هایی که در شبکه کریستال قرار دارند، ایجاد گردیده و این نوع روابطه به نام رابطه فلزی یاد می‌گردد.

فرق رابطه فلزی برخلاف رابطه آیونی و رابطه کوالنت در آن است که در فلزات تعداد الکترون‌های کمتر همزمان می‌توانند هسته‌های بیشتر را با هم در ارتباط قرار دهند.



شکل (۷ -۱۹). رابطه فلزی در شبکه آهن و الکترون‌های آزاد

۷، ٦. رابطه هایدروجنی (Hydrogen bonding)

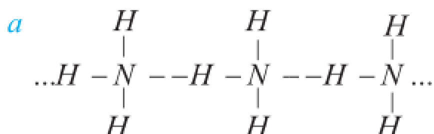
رابطه هایدروجن رابطه است که در نتیجه قوه جاذبه الکتروستاتیکی بین اتوم هایدروجن که در عین زمان با یک اتوم عنصر الکترونیگاتیف مانند N,O,F و غیره در ارتباط می‌باشد با یک اتوم دیگر که مربوط به مالیکول خود ماده و یا ماده دیگر می‌باشد بر قرار گردد. رابطه هایدروجن را طبق معمول به سه نقطه (...) نمایش می‌دهند در ذیل رابطه هایدروجنی ذیلاً به نمایش گذاشته می‌شود.



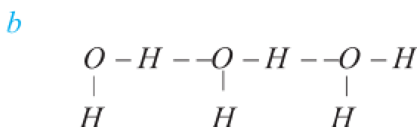
در صورتی که B اتوم عنصر الکترونیگاتیف قوی همان مالیکول و یا از مالیکول دیگر است که همرایش رابطه هایدروجنی ایجاد گردیده و A اتوم عنصر الکترونیگاتیف است. در عین زمان باید ذکر نمود که بین اتوم A و اتوم هایدروجن رابطه کوالنت معمولی موجود است.

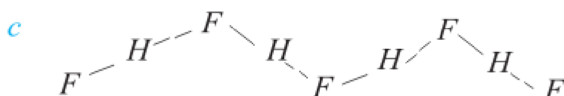
رابطه هایدروجنی می‌تواند بین مالیکول‌های عین ماده و یا هم بین مالیکول‌های مواد مختلف و یا هم بین دو اتومی که در عین مالیکول موجود می‌باشد ایجاد گردد که در مثال‌های ذیل نشان داده شده است:

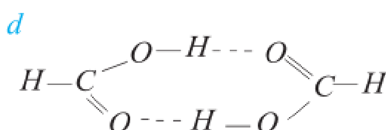
a



b







مشخصه عمده رابطه هایدروجنی را جسامت خورد اتوم هایدروجن و قابلیت نزدیک قرار گرفتن آن به ابـر الکترونی اتوم B که دارای منفیت برقی بزرگ است و با هم در ارتباط قرار دادن مالیکول‌های تعامل کننده در یک کامپلکس تشکیل می‌دهد.

تشکیل رابطه هایدروجنی باعث آزاد شدن انرژی به قدر ۱۰ تا $40\,kj/mol$ می‌گردد. رابطه هایدروجنی از رابطه و اندروالس تفاوت دارد، که این تفاوت شان به وسیله جهت‌گیـری و مشـبوعیت رابطـه مـذکور نمایـان می‌گردد که همین خصلت رابطه مذکور را به رابطه کوالنت نزدیک می‌سازد.

۷، ۷. طبیعت رابطه هایدروجنی

رابطه هایدروجنی به چه شکل به میان می‌آید؟ این مطلب را تشکیل رابطه $H^{\delta+} - H^{\delta-}$ هایدروجنی بین چندین مالیکول HF مورد مطالعه قرار می‌دهیم. چنانچه می‌دانیم اتوم فلورین دارای منفیت برقی بلنـد و اتـوم H دارای جسامت خورد می‌باشد، بناً رابطه H-F در مالیکول HF رابطه کوالنت قطبی بوده که به ایـن شـکل نشان داده می‌شود $H^{\delta+} - H^{\delta-}$، یعنی مالیکول به شکل یک دایپول تلقی می‌گردد. حالا اگـر چنـدین تـا از این دایپول‌ها در نزدیکی همدیگر قرار گیرند اتوم H که دارای چارج + در یک دایپول به طرف اتوم F دایپول دیگری که دارای چارج منفی می‌باشد جذب گردیده و رابطه هایدروجنی را تشکیل مـی‌دهـد. تشـکیل رابطـه هایدروجنی در مالیکول باعث تجمع چندین مالیکول HF می‌گردد $(HF)_x$


$$H^{\delta+} - F^{\delta-}\text{---}\ H^{\delta+} - F^{\delta-}\text{---}H^{\delta+} - F^{\delta-}\text{---}H^{\delta+} - F^{\delta-}\text{---}$$

از مطالب بالا واضح می‌گردد که رابطه هایدروجنی در نتیجـه قـوه‌هـای جاذبـه دایپـول – دایپـول ایجـاد می‌گردد.

۷، ۸. شرایط ایجاد رابطه هایدروجن

برای ایجاد رابطه هایدروجنی بین مالیکول‌ها شرایط ذیل باید مساعد گردد:

۱. موجودیت اتوم با منفیت برقی بزرگ؛ از قبیل N, F و O

۲. موجودیت اتوم دارای جسامت خورد، یعنی اتوم با منفیت برقی بلند باید دارای جسامت خورد باشد، که

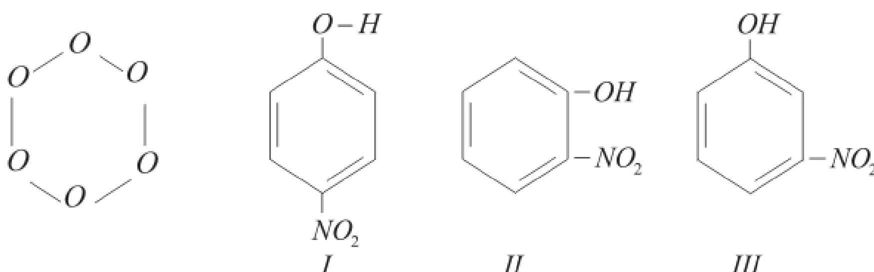
در نتیجه رابطه B-H که B اتوم عنصر (N,O و F) فوق‌العاده قطبی بوده و در نتیجه عمل متقابل قـوی بـین دایپول‌های مذکور صورت می‌گیرد.

۷، ۹. اشکال روابط هایدروجنی

۱. **رابطه هایدروجنی (تجمع و پولیمرایزیشن) بین‌المالیکولی:** این نوع رابطـه هایـدروجنی بـین چنـدین مالیکول عین ماده و یا هم بین چندین مالیکول‌های مواد مختلف ایجاد می‌گـردد در ایـن نـوع رابطـه هایدروجنی دو یا چند مالیکول عین ماده و یا مواد مختلف پولیمرازیشن و یا تجمع نموده و گونه به نام کلستر را تشکیل می‌دهد. تشکیل کلستر به این ترتیب به نام پولیمرازیشن و یا اسوسیشن یاد می‌گردد.

۲. **رابطه هایدروجنی داخل مالیکولی (انترامالیکولی):** این نوع رابطه هایدروجنی بین دو اتوم در عین مالیکول ایجاد می‌گردد. در این نوع رابطه هایدروجنی حلقه‌های پـنج ضـلعی و شـش ضـلعی مسـطح ایجاد می‌گردد که به نام شیلات یاد می‌نمایند.

در این نوع رابطه هایدروجنی اتوم‌هایی که با هم عمل متقابل انجام می‌دهند در جای قرار داشته باشند که برای ساختن حلقه مناسب باشد طور مثال ایزومیرهای ذیل را در نظر می‌گیریم.



مسلماً که برای تشکیل رابطه هایدروجنی مناسب‌ترین ایزومیر II می‌باشد، زیرا اتوم‌هایی که عمل متقابـل انجام می‌دهند با همدیگر در موقعیت مناسب قرار دارند.

۷، ۱۰. قوه روابط هایدروجنی

رابطه هایدروجنی یک رابطه ضعیف است، زیرا این رابطه فقط در نتیجه قوه‌های جاذبه الکتروستاتیک بـه وجود آمده و رابطه کیمیاوی نمی‌باشد. رابطه هایدروجنی زمانی استحکام بیشتر را دارا می‌باشد که الکترونیگـا تیوتی اتوم الکترونیگاتیف که با هایدروجن توسط رابطه کوالنت درارتباط انـد زیـاد باشـد. چنانچـه مـی‌دانـیم الکترونیگا تیویتی عناصر O, N و F ترتیب ذیل را دارد: $N < O < F$ بناً استحکام رابطه هایـدروجنی آنهـا نیز به ترتیب ذیل است $F-H\cdots F > O-H\cdots O > N-H\cdots N$ زیرا انرژی روابط مذکور قرار ذیل است:

(F-H---F41.85Kj/mol) و (29.29Kj/mol) O-H---O ؛(8.37Kj/mol) N-H---N

رابطه هایدروجنی نسبت به قوه‌های واندروالس قوی بوده، ولی نسبت به روابط کوالنت و آیونیک ضعیف بوده و تسلسل ذیل بین شان برقرار است.

رابطه آیونی > رابطه کوالنت > رابطه هایدروجنی> قوه‌های واندروالس

۷، ۱۱. تأثیرات روابط هایدروجنی بالای خواص مواد

با وجود آنکه روابط هایدروجنی دارای انرژی زیاد نمی‌باشد، ولی با آنهم تشکیل چنین روابط در مرکبات بالای خواص آنها تأثیر به سزای دارد که ذیلاً به بحث گرفته می‌شود:

چنانچه می‌دانیم با ازدیاد وزن مالیکولی هایدرایدها در هر گروپ قوه‌های جاذبه و اندروالس زیاد می‌گردد؛ به همین ترتیب با ازدیاد قوه‌ها و اندروالس درجات حرارت جوش هایدرایدها نیز باید بالا برود، ولی در اصل چنین نیست. در ستون هایدرایدهای عناصر گروپ پنجم اصلی به عوض اینکه درجه حرارت جوش PH_3 نسبت به درجه حرارت جوش NH_3 بلند باشد پایین است، ولی بعد از این درجات حرارت جوش هایدرایدها دوباره بلند می‌شوند. به همین ترتیب در ستون عناصر گروپ‌های ششم و هفتم اصلی. سوال ایجاد می‌شود که چرا در هر ستون درجه حرارت جوش هایدراید دومی نسبت به درجه حرارت جوش هایدراید اولی که باید بالا می‌بود پایین می‌آید. از اینکه F, O, N نسبت به اتوم H دارای الکترونیگاتیوتی بلند می‌باشند و الکترونیگاتیوتی عناصر دیگر نزدیک به اتوم هایدروجن می‌باشد.


$(35)O,(1.9)3b,(2)As,(2.1)P,(3.1)N,(2.1)H,(2.5)I,(2.8)Br,(3.0)Cl,(4.0)F,(2.1)Te,(2.5)Se,(2.5)S$

مالیکول‌های NH_3, H_2O و HF تشکیل روابط هایدروجنی نوع انترمولیکولی نموده و عملی شدن این نوع روابطه هایدروجنی از مالیکول‌های فوق‌الذکر کلسترهای $(NH_3)_x, (H_2O)_x, (HF)_x$ را تشکیل می‌دهد. شکستاندن کلسترهای متذکره به مالیکول‌ها NH_3, H_2O و HF انرژی زیاد ایجاب می‌نماید، لذا درجات جوش آنها نسبت به PH_3؛ H_2S و HCl بلند می‌باشد.

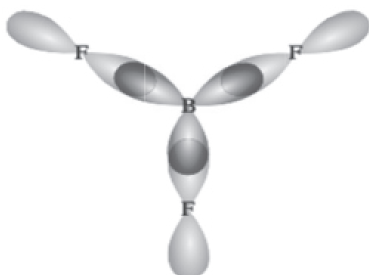
تمرینات

۱. ساختمان لیویس رادیکال CO_3^{2-} را تحریر دارید؟

۲. رابطه آیونیک (برقی) تعریف نمایید و یک مثال نیز بیاورید؟

۳. پنج عنصر فلزی و پنج عنصر غیر فلزی را نام ببرید که تمایل بیشتر برای تشکیل مرکبات آیونیک دارند. همچنان در نتیجه ترکیب این فلزات و غیر فلزات نامبرده مرکباتی که حاصل می‌شوند را با تحریر نمودن فورمول‌های مالیکولی شان نامگذاری کنید؟

۴. هایبریدیزیشن مرکب BF_3 را نشان دهید؟



شکل (۷ – ۲۰). هایبریدیزیشن sp^2 در مالیکول BF_3

۵. طوری که می‌دانیم در انحلالیت مواد، مواد همجنس در همجنس حل می‌گردند مثلاً: اگر آسان بگویم مرکبات عضوی در محلل‌های عضوی (ایتر، بنزین، کلوروفارم .....) و مرکبات غیر عضوی در محلل‌های غیر عضوی (H_2O) و غیره حل می‌گردند. رول تشکیل روابطه هایدروجنی را در انحلالیت مرکبات مختلف عضوی و غیر عضوی بیان نمایید؟

فصل هشتم

ترمودینامیک کیمیاوی

اهداف آموزشی

- تعریف ترموشیمی و موضوع آن
- تحلیل و ارزیابی تعاملات از لحاظ جذب و یا آزاد ساختن حرارت
- توضیح قانون اول ترمودینامیک و حالت‌های خاص آن
- مفاد قنون دوم ترمودینامیک و انرژی گیپس
- تطبیق قانون هیس بالای تعاملات کیمیاوی
- تعادل در تعاملات کیمیاوی و فکتورهای اثرگذار بالای آن

۸، ۱. ترموشیمی و قوانین آن

ترموشیمی عبارت از همان بخش کیمیا است که اثرات حرارتی تعاملات کیمیاوی، رابطه بین اثرات حرارتی متذکره با ترکیب و ساختمان مواد تعامل کننده و همچنان شرایط اجرای تعاملات کیمیاوی را مطالعه می‌نماید.

تعاملات کیمیاوی معمولاً یا همراه با پخش حرارت و یا هم با جذب انرژی اجرا می‌گردند. انرژی آزاد شده و یا پخش شده اشکال مختلف را دارا می‌باشد- در بعضی موارد تعاملات همراه با جذب و یا پخش گرما می‌باشد. طور مثال از احتراق مواد سوخت حرارت آزاد می‌گردد و پروسه تجزیه کلسیم کاربونیت $CaCO_3$ با جذب حرارت انجام می‌شود. در حالات دیگر جذب و یا پخش انرژی برقی صورت می‌گیرد، چنانچه در بطری‌های برقی در نتیجه اجرای تعامل انرژی برقی حاصل می‌گردد در حالیکه الکترولیز آب ایجاب مصرف انرژی برقی را می‌نماید. در موارد دیگر اجرای تعاملات توأم با آزاد شدن نور می‌باشد که مثال آن سوختن سیم مگنیزیمی و یا هم با جذب نور طور مثال تجزیه $AgBr$ در پروسه عکاسی شده می‌توانند. بعضاً هم اجرای تعامل باعث اجرای کار میخانیکی می‌گردد مثلاً انفجار مواد انفلاقیه و غیره. در بعضی تعاملات ممکن است انرژی آزاد شده به صورت موازی به اشکال مختلفه فوق‌الذکر بوده می‌تواند.

جهت مقایسه نمودن اثرات حرارتی لازم است تا تمام اشکال انرژی را به یک نوع انرژی تبدیل نموده و مطابق به قانون تحفظ انرژی یک مطابقت بین اشکال مختلف انرژی برقرار گردد.

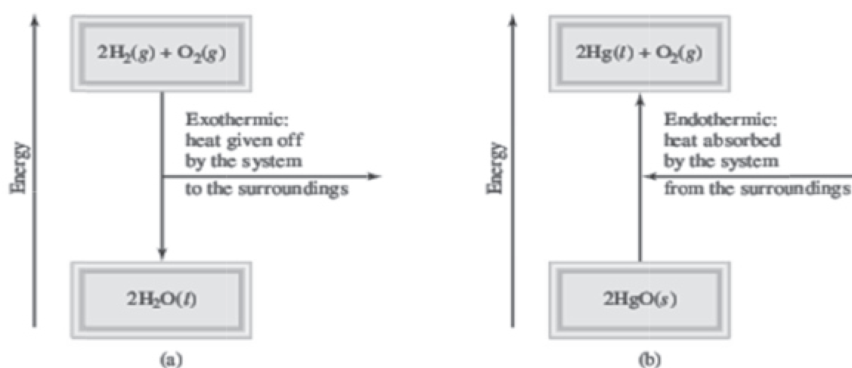
در حال حاضر در کیمیا مقدار گرماهای آزاد شده را جمع نموده و تمام آنها را به یک واحد انرژیکی ارائه می‌نمایند. همین مقدار مجموعی انرژی به نام اثر حرارتی یا اثر گرمایی تعامل یاد می‌گردد. به عبارت دیگر اثر حرارتی تعامل کیمیاوی عبارت از همان مقدار انرژی جذب شده و یا آزاد شده توسط یک سیستم در اثنای اجرای تعامل به فشار ثابت و درجه حرارت ثابت است.

آنعده از تعاملات کیمیاوی که همراه با آزاد شدن حرارت انجام می‌شوند به نام تعاملات اکزوترمیک (exothermic) و در مقابل تعاملاتی که با جذب حرارت انجام می‌شوند به نام تعاملات اندوترمیک (indothermic) یاد می‌گردند.

اساس کار ترموشیمی را تعیین تجربی اثرات حرارتی تعاملات کیمیاوی و کمیت‌های دیگر ترموشیمیکی تشکیل می‌دهد.

مطالعه اثرات حرارتی تعاملات کیمیاوی خصوصیت‌های تعاملات را به طور عمیق توضیح نموده، در ضمن راجع به ثبات و پایدار بودن سیستم‌ها در اثنای اجرای تعاملات کیمیاوی، تأثیر فکتورهای خارجی بالای تعامل معلومات ارائه می‌کند، زیرا آزاد شدن حرارت تا حدودی باعث ثبات سیستم می‌گردد. در ترموشیمی واحد انرژی را کالوری و ژول قرار داده اند که $1Cal = 4.1840\,j$ است.

تعاملات کیمیاوی که در آنها مقدار حرارت آزاد شده و یا جذب شده نشان داده شده باشد به نام تعاملات ترموشیمیکی یاد می‌گردند که معمولاً مقدار حرارت آزاد شده یا جذب شده به طرف راست تعامل نشان داده می‌شود.



شکل (۸ – ۱). دیاگرام تشکیل آب از هایدروجن و اوکسیجن

اثر حرارتی در صورت تعامل اکزوترمیک دارای علامه منفی و در صورت تعامل اندوترمیک دارای علامه مثبت می‌باشد، به طور مثال:



$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + 136.6Kcal$$



$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + 68.3Kcal$$

گرمایی تشکیل اکساید نایتروجن منفی بوده و مساوی به $-21.6Kcal/mol$ است:


$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO - 43.2Kcal$


$\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO - 21.6Kcal$

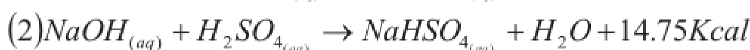
طوری که در دیاگرام ملاحظه می‌گردد تعامل هایدروجن با اوکسیجن توأم با آزاد شدن انـرژی اسـت و از جمله تعاملات اکزوترمیک می‌باشد، در حالیکه در تعامل تجزیوی اکساید سیماب انرژی به مصرف رسیده و از جمله تعاملات اندوترمیک است.

۸، ۲. محاسبات ترموشیمیکی

اساس محاسبات ترموشیمیکی را قانون هس ($Hess$) کیمیادان روسی تشکیل می‌دهد که در سال ۱۸۴۰ طرح و ذیلاً تعریف شده می‌تواند:

اثر حرارتی تعامل وابسته به حالت ابتدایی و نهایی مواد تعامل کننده و محصول تعامل بوده و به هیچ وجه وابسته به طرق استحصال و مراحل بین‌البینی آن نمی‌باشد. طور مثال Na_2SO_4 را با اسـتفاده از دو طریقـه ذیل به دست آورده می‌توانیم:


$(1) 2NaOH_{(aq)} + H_2SO_{4_{(aq)}} \rightarrow Na_2SO_{4_{(aq)}} + 2H_2O + 31.4Kcal$


$(2) NaOH_{(aq)} + H_2SO_{4_{(aq)}} \rightarrow NaHSO_{4_{(aq)}} + H_2O + 14.75Kcal$


$NaHSO_{4_{(aq)}} + NaOH_{(aq)} \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + 16.65Kcal$

طوری که در تعاملات فوق دیده می‌شود اثر حرارتی در هردو صورت مساوی بوده و مساوی می‌گردد به:

$16.65 + 14.75 = 31.4$

قابل ذکراست که در تعاملات ترموشیمیکی حالت فیزیکی و الوتروپی‌های هر یکی از مواد تعامل کننـده و محصول تعامل مشخص و در پیش روی شان به شکل اندکس نشان داده می‌شود. در این صورت اگر ماده به شکل گاز باشد از طریق (g)، در صورت جامد از طریق (s) و به همین ترتیب.... زیرا مـواد بـا در نظرداشـت حالت‌های فیزیکی و مودیفیکیشن شان حالت‌های انرژیکی مختلف را دارا بوده و لذا انـرژی شـان از همـدیگر متفاوت می‌باشد.

قانون ($Hess$) اجازه می‌دهد تا اثرات حرارتی تعاملاتی را که بنابر عوامل محاسبه شده نمی‌تواند به دست آورد، مثال:


$C_g + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$

اندازه‌گیری اثر حرارتی تعامل فوق بسیار مشکل است، زیرا در صورت قلت اوکسیجن سوخت کاربن باعث تشکیل CO نه بلکه مخلوط آنرا با CO_2 تشکیل می‌دهـد. در ایـن صـورت گرمـایی تشـکیل CO را از روی گرمایی احتراق آن ($-67.6Kcal$) و گرمایی تشکیل CO_2 ($-94Kcal/mol$) محاسبه کرده می‌توانیم:


$C_{graph} + O_2 \rightarrow CO_2 - 94.03Kcal$

به خاطر به دست آوردن گرمایی تشکیل CO تعامل فوق را به دو مرحله ذیل می‌نویسیم:


$C_{graph} + 1/2O_2 \rightarrow CO$ -26.39 Kcal/mol



$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ -67.64 Kcal/mol

پس داریم که اثر حرارتی تعامل مساوی است به:

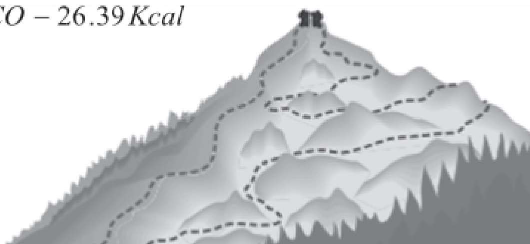
94.03Kcal/mol

با استفاده از قانون ($Hess$) می‌دانیم که اثر حرارتی تعامل جمعی مساوی به اثر حرارتی تعامل مستقیم احتراق گرافیت است.

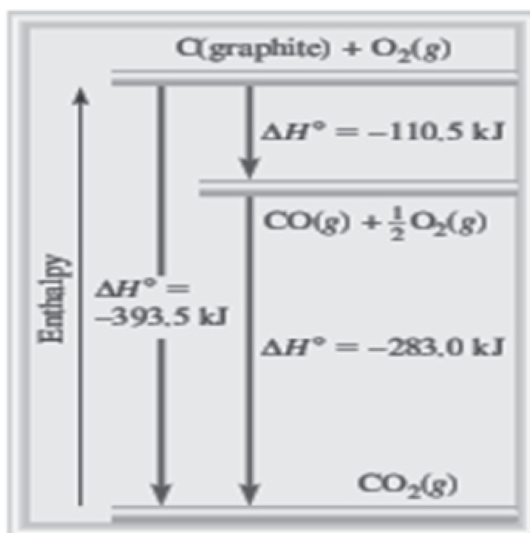
پس معادله را به شکل ذیل نوشته کرده می‌توانیم:



$C_g + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO - 26.39 Kcal$



شکل (۸ – ۲). تأثیر پیمودن مسیر بالای انرژی پوتانسیل



شکل (۸ – ۳). تغییرات انتلپی تشکیل یک مول گاز کاربن دای اکساید از گرافیت و اوکسیجن نظر به قانون هیس

۸. ۳. گرمایی تشکیل مرکبات (ΔH_f)

در اثنای محاسبات اثرات حرارتی تعاملات مختلف کیمیاوی به اساس قانون ($Hess$) گرمایی تشکیل مرکبات ارزش فوق‌العاده دارد. گرمایی تشکیل مرکب داده شده عبارت از اثر حرارتی تعامل تشکیل یک مول آن از عناصر متشکله مرکب مذکور می‌باشد. گرمای تعامل را طبق معمول به شرایط $\left(25^0 C, T = 298.15^0 K\right)$ و یک اتموسفیر فشار نسبت داده شده و به شکل ΔH_{298} یا $\Delta \overset{0}{H}$ نشان داده

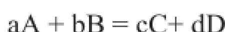
می‌شود. طور مثال گرمایی تشکیل یک مول $CaCO_3$ به $\left(25^0C, T = 298.15^0K\right)$ عبارت از اثر حرارتی تعامل تشکیل یک مول آن از کلسیم فلزی، کاربن به شکل گرافیت و اوکسیجن مالیکولی است:



$$Ca_{metal} + C_{graph} + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CaCO_3$$

با وجود آنکه چنین تعاملات غیر عملی بوده، ولی در محاسبات مورد استفاده قرار گرفته می‌تواند.

اثر حرارتی هر تعامل کیمیاوی را به آسانی می‌توان به دست آورد، در صورتی که گرمای تشکیل تمامی موادی که در تعامل سهیم اند معلوم باشد. مطابق به قانون $(Hess)$ اثر حرارتی تعامل مساوی به تفاوت حاصل جمع گرمایی تشکیل محصولات تعامل و مجموعه گرمای تشکیل مواد اولیه تعامل با در نظرداشت ضریب‌های ستیشیومتریک شان می‌شود. طور مثال تعامل ذیل را در نظر می‌گیریم:



aA + bB = cC+ dD

در این معادله a,b,c,d ضریب‌های مواد A,B,C,D است. اثر حرارتی تعامل فوق از معادله ذیل حاصل می‌گردد:

$$\Delta H = \left(c\Delta H_{f.C} + d\Delta H_{f.D}\right) - \left(a\Delta H_{f.A} + b\Delta H_{f.B}\right)$$

در صورتیکه $\Delta H_{f.A}, \Delta H_{f.B}, \Delta H_{f.C}, \Delta H_{f.D}$ بالترتیب گرمای تشکیل مواد A,B,C,D باشد.

مثال: برای به دست آوردن $Al_2(SO_4)_3$ کرستالی از Al_2O_3 کرستالی و SO_3 گاز مانند:



$$Al_2O_{3_{cry}} + 3SO_{3_{gas}} = Al_2(SO_4)_{3_{cry}}$$

اثر حرارتی تعامل فوق را با در نظرداشت قیمت‌های داده شده ذیل محاسبه می‌نماییم:

$$\Delta H = \Delta H_{f.Al_2(SO_4)_3} - \left(\Delta H_{f.Al_2O_3} + 3\Delta H_{f.SO_3}\right)$$

ΔH= 3435.8-(-1670.2-3x395.3)=579.7kj/mol

گرمای تشکیل مواد بسیط برای مرکبات مختلف می‌تواند مثبت و یا منفی باشد، به همین ترتیب اثر حرارتی تعامل از روی گرمای احتراق مواد اولیه تعامل و محصول تعامل به دست می‌آید. در این صورت مطابق به قانون $(Hess)$ داریم که: اثر حرارتی یک تعامل مساوی است به تفاوت مجموعه گرمای احتراق مواد تعامل کننده و مجموعه گرمای احتراق محصول تعامل است یعنی:

$$\Delta H^0_{Reac} = \sum \Delta H^0_{com(1)} - \sum \Delta H^0_{com(2)}$$

۸، ٤. قانون اول ترمودینامیک

قانون اول ترمودینامیک به اشکال مختلف تعریف شده می‌تواند، ولی تمام تعریفات به یک نتیجه منتهی می‌شوند و آنانیکه انرژی صرف می‌تواند از یک شکل به شکل دیگر تغییر نموده، ولی از هیچ نه به وجود می‌آید و نه هم به هیچ نابود می‌گردد. به عبارت دیگر گفته می‌توانیم که در یک سیستم ایزولیت مجموعه تمام انرژی‌ها ثابت می‌باشد. از ثابت بودن مجموع انواع انرژی در یک سیستم ایزولیت قانون اول ترمودینامیک را به شکل ذیل تعریف نموده می‌توانیم: گرما (انرژی) داده شده به یک سیستم در دو جهت به مصرف می‌رسد: تغییر انرژی داخلی سیتم و انجام کار. به عباره دیگر در هر پروسه ازدیاد انرژی داخلی یک

سیستم مساوی به مقدار گرمای داده شده به سیستم منفی کار انجام شده توسط سیستم است.

$$\Delta U = Q - A$$

$$Q = \Delta U + A$$

جدول (۸-۱)

انتالپی ستندرد تشکیل بعضی از مرکبات غیر عضوی در درجه حرارت 25C⁰

مرکبات	ΔH_f°(kJ/mol)	مرکبات	ΔH_f°(kJ/mol)
$Ag(s)$	0	$H_2O_2(l)$	−187.6
$AgCl(s)$	−127.0	$Hg(l)$	0
$Al(s)$	0	$I_2(s)$	0
$Al_2O_3(s)$	−1669.8	$HI(g)$	25.9
$Br_2(l)$	0	$Mg(s)$	0
$HBr(g)$	−36.2	$MgO(s)$	−601.8
C(graphite)	0	$MgCO_3(s)$	−1112.9
C(diamond)	1.90	$N_2(g)$	0
$CO(g)$	−110.5	$NH_3(g)$	−46.3
$CO_2(g)$	−393.5	$NO(g)$	90.4
$Ca(s)$	0	$NO_2(g)$	33.85
$CaO(s)$	−635.6	$N_2O(g)$	81.56
$CaCO_3(s)$	−1206.9	$N_2O_4(g)$	9.66
$Cl_2(g)$	0	$O(g)$	249.4
$HCl(g)$	−92.3	$O_2(g)$	0
$Cu(s)$	0	$O_3(g)$	142.2
$CuO(s)$	−155.2	S(rhombic)	0
$F_2(g)$	0	S(monoclinic)	0.30
$HF(g)$	−271.6	$SO_2(g)$	−296.1
$H(g)$	218.2	$SO_3(g)$	−395.2
$H_2(g)$	0	$H_2S(g)$	−20.15
$H_2O(g)$	−241.8	$Zn(s)$	0
$H_2O(l)$	−285.8	$ZnO(s)$	−348.0

در رابطه فوق Q گرمای داده شده به سیستم، $A-$ کار انجام شده توسط سیستم و ΔU تغییر انرژی داخلی سیستم است. انرژی داخلی عبارت از ذخیره مجموعی انرژی یک سیستم است که از حرکات اهتزازی و دورانی مالیکول‌ها، انرژی اهتزازات بین‌المالیکولی اتوم‌ها و گروپ اتوم‌ها، انرژی حرکت الکترون‌ها در اتوم‌ها، انرژی حرکات داخلی هستوی و بین هستوی و غیره تشکیل گردیده است. قانون اول ترمودینامیک قانون تحفظ انرژی را نیز بیان می‌کند. هرگاه گازی را به داخل یک سلندر در نظر داشته باشیم که دهن آن توسط یک پورشن متحرک بسته شده باشد بعد از حرارت دادن سلندر انرژی داخلی سیستم زیاد گردیده و پورشن شروع به حرکت می‌نماید، زیرا حجم گاز زیاد شده و کار را انجام می‌دهد. کار انجام شده در این صورت عبارت از ازدیاد حجم بوده و مساوی است به $p\Delta v$ که در این‌جا p فشار و Δv تغییر حجم است یعنی:

$$A = P(V_2 - V_1)P\Delta V$$

هرگاه فرض شود که جریان یا پروسه ایزوخوریک است، یعنی $\Delta v=0$ به عباره دیگر پروسه به حجم ثابت عملی می‌گردد در آن صورت $A=0$ بوده و Q مساوی می‌گردد به:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Q_v- گرمای داده شده به حجم ثابت است.

پس گفته می‌توانیم که اگر یک تعامل کیمیاوی به حجم ثابت اجرا مـی‌گـردد در آن صـورت حـرارت آزاد شده و جذب شده مربوط به تغییر انرژی داخلی سیسـتم مـی‌باشـد، ولـی در صـورتی کـه پروسـه یـا جریـان ایزوباریک باشد در آن صورت Q_p مساوی می‌گردد به:

$$Q_p = \Delta U + P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

اگر $U + PV$ را به H نشان دهیم عبارت از انتالپی بوده و انتالپی عبارت از انرژی یک سیسـتم انبسـاط یافته بوده و در آن صورت داریم که:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

رابطه اخیر نشان می‌دهد که در جریان ایزوباریک باشد مقدار حرارت یا گرمای داده شده به یـک سیسـتم به خاطر تغییرانتالپی سیستم به مصرف می‌رسد. نتیجه این می‌شود که در یک جریان ایزوخوریک اثر انرژیکی تعامل مساوی به تغییر انرژی داخلی و در صورت پروسه یا جریان ایزوباریک اثر انرژیکی تعامـل مسـاوی بـه تغییر انتالپی سیستم است.

در صورت پروسه‌های اکزوترمیک که گرما آزاد می‌گردد انرژی داخلی سیستم و انتالپی کاهش یافتـه، لـذا آنها دارای علامه $(-)$ می‌باشد، برعکس در صورت تعاملات اندوترمیک گرما توسط سیستم جذب گردیده که در قبال آن انرژی داخلی و انتالپی افزایش یافته بناً ΔU و ΔH دارای علامات $(+)$ می‌باشند. طبـق معمـول تغییر انرژی داخلی و انتالپی را به شرایط ستندرد، یعنی $0°C$ حرارت و $1at$ فشار به یک مول ماده نسبت داده می‌شوند، یعنی $\Delta U_{298}, \Delta H_{298}$.

۸، ۵. انتــروپی

قانون اول ترمودینامیک قانون تحفظ انرژی را در انواع مختلف تعاملات کیمیاوی توضیح مـی‌دهـد، ولـی هیچ نوع پیش‌بینی مبنی بر اجرای خود به خودی تعامل نمی‌کند. به خاطر اینکه اجرای یک تعامـل کیمیـاوی ممکن گردد لازم است تا بعضی تغییرات در ترتیب قرار گرفتن ذرات عملی گردد. به طور مثال هرگاه بالونی را که حاوی گاز هلیوم است از طریق یک نل به بالون که حاوی هایدروجن است وصل نماییم دیده می‌شود کـه گازات تا زمانی از بالون‌های خود خارج و به داخل بالون‌های دیگر می‌گردند که تقسیمات آنها در هردو بـالون یک نواخت شود. در حالیکه پروسه معکوس، یعنی آمدن گازها به بالون‌های اولی خود به شکل خود به خودی انجام نمی‌شود، زیرا در حالت مخلوط بودن گازات درجه بی‌نظمی آنها نسبت به اینکه هر گـاز در بـالون خـود قرار داشته باشند بالا می‌رود. از اینجا نتیجه می‌شود که احتمال بودن سیستم‌های نامرتب یا بی‌نظم در طبیعت بیشتر است و یا به عباره دیگر گفته می‌توانیم که سیستمی که در آن انتقال از یک حالت به حالت دیگر بدون

تغییر انرژی صورت بگیرد دارای درجه بی‌نظمی بیشتر مـی‌باشـد. مشخصـه اسـتقامت و انجـام یـک پروسـه می‌تواند درجه بی‌نظمی آن سیستم باشد. معیار بی‌نظمی یک سیستم به نام انتروپی یاد می‌گردد کـه از *trop* یعنی تغییر گرفته شده و واحد آن $j/mol.^0K$ است. انتروپی یک ماده مستقیماً متناسب به لوگـارتم احتمـال قرار گرفتن ماده مذکور در حالت داده شده است یعنی:

$$S \sim \ln W \;;\quad S = k \ln W \quad S = \frac{R}{N_A} \ln W$$

در روابط فوق S ـ انتروپی، R ـ ثابت عمومی گازات، N_A عدد اووگدرو و W احتمال قرار گرفتن مـاده در حالت داده شده است. معادله مذکور به نام معادله بولتسمن $(Boltsman)$ یاد می‌گردد. انتروپی مواد در حالت ستندرد را به ΔS_{298} نشان می‌دهند که به نام انتروپی ستندرد یاد می‌گردد. بسیاری از تعاملات کیمیاوی همراه با تغییرات انتالپی و انتروپی صورت می‌گیرند و ثبات هر سیستم خصوصاً سیستم‌های کیمیاوی با در نظرداشت تناسب فکتورهای انتالپی و انتروپی مشخص شده می‌تواند.

تفاوت بین فکتور انتالپی و انتروپی به نام انرژی آزاد یا ΔG یـاد مـی‌گـردد کـه سـمت اجـرای تعامـل را مشخص می‌سازد:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

کمیت T اجازه می‌دهد تا ΔG به واحد انرژی ارائه گردد. تابع G به نام انرژی *Gipps* یاد می‌گردد کـه معیار پایداری سیستم را به فشار ثابت تشکیل می‌دهـد. رابطـه فـوق قـانون دوم ترمودینامیـک را بـه شـکل ریاضیکی آن ارائه می‌نماید که با در نظرداشت آن از تغییرات انرژی *Gipps* راجع بـه سـمت اجـرای تعامـل پیش‌بینی شده می‌تواند.

به خاطر اجرای تعامل خود به خودی به حرارت و فشار ثابـت لازم اسـت تـا $\Delta G < 0$ باشـد، یعنـی $G_2 - G_1 < 0$ باشد یا $G_2 < G_1$ باشد. در مقابل زمانیکه $\Delta G > 0$ باشد اجرای تعامل ناممکن است.

۸، ٦. تعـادل کیمیاوی

تمام تعاملات کیمیاوی را به دور از نظر به سمت اجرای شان به دو نوع، یعنی رجعی و غیر رجعی تقسـیم نموده اند:

۱. تعاملات رجعی: تعاملاتی را می‌نامند که در آن هیچ یکی از مواد تعامل کننده بـه صـورت مکمـل بـه مصرف نرسیده و لذا تعاملات مذکور به هردو جهت انجام می‌شوند، طور مثال:



$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

در تعامل فوق دیده می‌شود که اگر یک مول N_2 را با سه مول هایدروجن به شرایط مساعد تعامل در یک ظرف بگیریم و بعد از چند لحظه به انالیز گازات در محیط تعامـل بپـردازیم خـواهیم دیـد کـه بـر عـلاوه NH_3 گازات N_2 و H_2 هم در محیط تعامل موجود می‌باشند. یعنی برعلاوه محصول تعامل مـواد اولیـه تعامل نیز در محیط تعامل موجود بوده و کاملاً به مصرف نرسیده اند. حال اگر در همان شرایط امونیا را به حیث مواد اولیه تعامل بگیریم دیده می‌شود که امونیا تجزیه گردیده و در محـیط تعامـل هـم H_2 و هـم

N_2 و نیز امونیا NH_3 موجود اند. ناگفته نباید گذاشت که تناسب مقدار گازات در صورت اول و دوم یکسان می‌باشد، پس نتیجه می‌شود که سنتیز NH_3 یک تعامل رجعی می‌باشد. باید گفت که تعامل رجعی را نه تنها از طریق (=) بلکه توسط تیر دو طرفه نیز نشان می‌دهند.

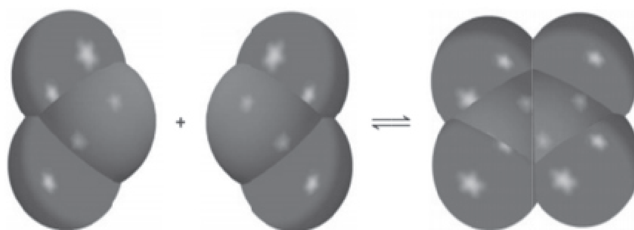
۲. تعاملات غیر رجعی: تعاملاتی را می‌نامند که صرف به یک سمت اجرا می‌شوند. در این نوع تعاملات کیمیاوی مواد اولیه تعامل کاملاً به مصرف می‌رسند طور مثال:

$$Zn + HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2NO + 2H_2O$$

در تعامل فوق در صورتی که مقدار کافی نایتریک اسید موجود باشد تعامل زمانی ختم می‌گردد که تمام جست گرفته شده حل گردد. هرگاه $NO_2, H_2O, Zn(NO_3)_2$ را به حیث مواد اولیه تعامل بگیریم به هیچ وجه HNO_3, Zn از آنها حاصل شده نمی‌تواند، بناً تعامل Zn با HNO_3 یک تعامل غیر رجعی به شمار می‌رود. در تعاملات رجعی زمانی که سرعت تعامل مستقیم مساوی به سرعت تعامل معکوس شود تعادل کیمیاوی بر قرار می‌گردد که این تعادل به نام تعادل دینامیک نیز یاد می‌گردد. مشخصه مقداری تعادل کیمیاوی را ثابت تعادل کیمیاوی تشکیل می‌دهد که در مثال ذیل آنرا به بررسی می‌گیریم:



$$I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$$



شکل (۸-٤). تشکیل مالیکول HI از مالیکول‌های هایدروجن و آیودین

به اساس قانون عمل کتله سرعت یک تعامل کیمیاوی مستقیماً متناسب به غلظت مواد تعامل کننده است بناً:

$$V_1 = k_1[H_2][I_2]$$
$$V_2 = k_2[HI]^2$$

در معادلات فوق V_1 و V_2 بالترتیب سرعت‌های تعاملات مستقیم و معکوس، k_1 و k_2 ثابت‌های سرعت و قوس‌های کلان غلظت تعادلی[ ] مواد داده شده را نشان دهد.

در تعاملات رجعی با گذشت زمان سرعت تعاملات مستقیم و معکوس مساوی گردیده و تعادل دینامیک برقرار می‌گردد، یعنی:

$$V_1 = V_2$$

با وضع نمودن قیمت‌های V_1 و V_2 خواهیم داشت که:

$$k_1[H_2][I_2] = k_2[HI]^2$$

و یا $\frac{k1}{k2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$

حالا اگر نسبت $\frac{k1}{k2}$ را از طریق k وضع نماییم خواهیم داشت که:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

کمیت K– به نام ثابت تعادل یاد می‌گردد، اما اگر به صورت کل معادله ذیل را در نظر گرفته شود، رابطـه برای ثابت تعادل و قانون تعادل را ذیلاً به دست آورده می‌توانیم:



$$aA + bB + ... \rightarrow pP + qQ + ...$$

با تطبیق قانون عمل کتله داریم که:

$$K = \frac{[P]^p[Q]^q}{[A]^a[B]^b}$$

در رابطـه فـوق $[A]$،[B]، [P] و [Q] بالترتیـب غلظـت‌هـای تعـادلی مـواد A، B، P و Q و a، b، p و q ضرایب مواد مذکور می‌باشند.

رابطه اخیر افاده ریاضیکی قانون عمل کتله بوده که مطابقت به حالت تعادل تعامل کیمیاوی می‌نماید کـه به اساس آن به درجه حرارت ثابت نسبت حاصل ضرب غلظت‌های تعادلی محصول تعامـل بـه طاقـت تعـداد مول‌های شان و حاصل ضرب غلظت‌های تعادلی مواد اولیه تعامل به طاقت تعداد مول‌های شان کمیتی است ثابت که به نام ثابت تعادل یاد می‌گردد.

از روی ثابت تعادل K می‌توان راجع به کامل بودن اجرای تعامل قضاوت نمود، زیرا بـرای تعـاملات غیـر رجعی $K \rightarrow \alpha$، در صورتیکه $K = 0$ باشد تعامل هیچ اجرا نشده است همچنان زمانیکـه $K >> 1$ باشـد محصول تعامل بی‌نهایت زیاد است و بلاخره در صورتیکه $K << 1$ باشد محصول تعامل بی‌نهایت کم است.

ثابت تعادل کیمیاوی با انرژی گیپس و درجه حرارت در ارتباط قرار دارند که این ارتباط توسط رابطه ذیـل برقرار می‌گردد:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

از رابطه فوق در صورتیکه ΔG معلوم باشد به درجه حرارت داده شده قیمت K را می‌توان دریافت نمـود، همچنان رابطه فوق را به شکل ذیل نیز نوشته کرده می‌توانیم:

$$-RT \ln K = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

از روی این رابطه قیمت K را با استفاده از قیمت‌ها و $\Delta H°\Delta S°$ برای هر تعامل کیمیاوی دریافـت نمـوده می‌توانیم. از رابطه فوق دیده می‌شود که ثابت تعادل بـه درجـه حـرارت وابسـتگی زیـاد داشـته و در صـورت تعاملات اندوترمیک بلند رفتن درجه حرارت باعث ازدیاد قیمت K گردیده در حالیکه در تعاملات اکزوترمیـک بر عکس باعث کاهش آن می‌گردد.

۸، ۷. تغــییر تعادل کیمیاوی

پرنسیپ لیشیتیلیر (*Lecheteleir*): حالت تعادل کیمیاوی در اثر تغییر شرایط از قبیـل حـرارت، فشـار و غلظت به یکی ازسمت‌ها، یعنی یا به طرف سمت تشکیل محصول تعامل و یا هم به سـمت مقابـل آن تغییـر می‌نماید. تغییر سمت تعادل را در اثر تغییر شرایط با استفاده از پرنسیپ عالم فرانسوی به نـام *Lecheteleir* پیشگوی کرده می‌توانیم.

مطابق به پرنسیپ مذکور هرگاه یک تعامل در حالت تعادل قرار داشـته باشـد و یکـی از شـرایط خـارجی متذکره حاکم بالای آن تغییر نماید در آن صورت سمت تعادل به طرف اعاده و ضعیف شدن همان اثـر تغییـر می‌نماید. طور مثال در اثر ازدیاد غلظت یکی از مواد تعامل کننده سمت تعادل بـه طـرف مصـرف شـدن آن، یعنی محصول تعامل تغییر می‌نماید و در اثر کم ساختن غلظت یکی از مواد تعامـل کننـده سـمت تعـادل بـه طرف تشکیل آن تغییر می‌نماید. به همین ترتیب تغییر فشار نیز بالای سمت تعادل تأثیر وارد می‌نماید کـه در این مثال به بررسی آن می‌پردازیم:



$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

هرگاه تعامل مذکور در حالت تعادل قرار داشته باشد و حجم مواد را دو مرتبه کم سازیم به ایـن معنـا کـه فشار را دو مرتبه بالا ببریم در این صورت تناسب بین سرعت‌های تعامل مستقیم و تعامل معکوس ذیلاً تغییـر می‌نماید:

$$V_1=k_1[N_2][H_2]^3$$
$$V_2=k_2[NH_3]^2$$

بعد از کم ساختن دو مرتبه‌یی حجم، غلظت گازها مساوی می‌گردند به:

$$2[N_2],\ 2[H_2],\ 2[NH_3]$$

با در نظرداشت قیمت‌های فوق روابط سرعت تعاملات مستقیم و معکوس شکل ذیل را به خود می‌گیرد:

$$V_1'=k_1 2[N_2](2[H_2])^3= 16\ k_1[N_2]\ [H_2]^3=16V_1$$
$$V_2'=k_2(2[NH_3])^2=4\ k_2[NH_3]^2=4V_2$$

بناً سرعت تعامل مستقیم ۱۶مرتبه و سرعت تعامل معکوس ۴ مرتبه تزاید یافتـه اسـت. در نهایـت گفتـه می‌توانیم که سمت تعادل به طرف راست تغییر نموده و مقدار بیشتر امونیا حاصل می‌گردد.

همچنان اگر تعامل در حالت تعادل قرار داشته باشد با بلند رفتن درجه حرارت سمت تعادل به طرف تعامل اندوترمیک و برعکس با پایین آمدن آن سمت تعادل به طرف تعامل اکزوترمیک تغییر می‌نماید، کـه در مثـال ذیل این موضوع روشن می‌گردد:



$$N_2 + 3H_2=2NH_3 +22kcal$$

تعامل فوق یک تعامل اگزوترمیک است بناً در اثر بلند رفتن درجه حرارت سمت تعادل به طـرف تشـکیل امونیا و با پایین آمدن آن سمت تعادل به طرف تجزیه امونیا تغییر می‌نماید. برعکس تعامل:



$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO - 43.2Kcal$$

که یک تعامل اندوترمیک است با بلند رفتن درجه حرارت در سیستم متعادل NO, N_2, O_2 سمت تعادل به طرف راست، یعنی به طرف تشکیل NO تغییر می‌نماید.

تمرینات

۱. برای تعاملات ذیل معادله ثابت تعادل را تحریر دارید؟

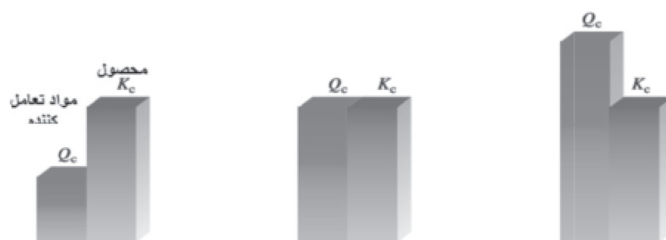


$$\text{(a)}\quad N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$



$$\text{(b)}\quad \tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

۲. با در نظرداشت گراف‌های ذیل بگویید که کدام یک از تعاملات اگزوترمیک، اندوترمیک و یا نه این و نه آن است:



شکل (۸-۵). تعاملات اگزوترمیک، اندوترمیک و نه این و نه آن

۳. قانون هیس Hess را با یک مثال بیان نموده و همچنان مؤثریت این قانون را در ترمودینامیک کیمیاوی واضح سازید.

۴. انتروپی سیستم را با مثال توضیح کنید؟

۵. کدام فکتورها باعث تغییر تعادل کیمیاوی می‌گردد، با دو مثال تشریح نمایید؟

فصل نهم

طبقه‌بندی تعاملات کیمیاوی

اهداف آموزشی

- طبقه‌بندی تعاملات به اساس تغییر نمبر اوکسیدیشن با ارائه مثال‌ها
- طبقه‌بندی تعاملات به اساس تعداد مواد تعامل کننده و محصول تعامل
- تعاملات ریدوکس و توزین آنها
- انواع تعاملات ریدوکس

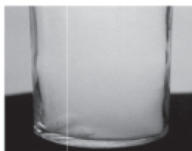
تعاملات کیمیاوی را با در نظرداشت مشخصات مختلف طبقه‌بندی می‌نمایند. یکی از این مشخصات عبارت از تغییر نمبر اکسیدیشن است که در اثنای اجرای تعاملات کیمیاوی صورت می‌گیرد. بنابرین با در نظرداشت این امر دو نوع تعاملات کیمیاوی را از همدیگر فرق می‌نمایند: تعاملاتی که با تغییر نمبر اکسیدیشن مواد تعامل کننده انجام می‌شوند، که به نام تعاملات ریدوکس $\mathrm{Re}-dox$ یاد می‌شوند. نوع دوم هم تعاملاتی اند که بدون تغییر نمبر اکسیدیشن مواد تعامل کننده عملی می‌شوند. روی همرفته با در نظرداشت مطالب فوق تعاملات کیمیاوی را ذیلاً طبقه‌بندی می‌نمایند:

۱- **تعاملات جمعی Combination reactios:** تعاملاتی را می‌نامند که در جریان تعامل از چند ماده یک ماده جدید که نسبت به مواد اولیه مغلق‌تر می‌باشد تشکیل می‌گردد، که به شکل سمبولیک ذیلاً ارائه شده می‌تواند:


$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$


$$2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$$


$$2Al + 3Br_2 \longrightarrow 2AlBr_3$$


شکل (۹-۱). a: تعامل جمعی سلفر با اکسیجن، b: تعامل جمعی سودیم با کلورین و c: تعامل جمعی برومین با المونیم

۲- **تعاملات تجزیوی Decomposition reactions:** تعاملاتی را می‌نامنـد کـه در نتیجـه آن از مـاده مغلق چند ماده جدید تولید می‌گردد، محصول تعامل در این صورت می‌تواند از مواد سـاده یـا مغلـق باشند، که به شکل سمبولیک طور ذیل ارائه می‌شود:



$AB = A + B$



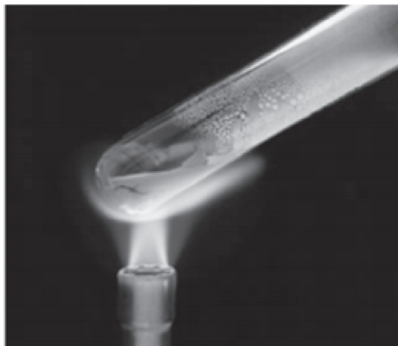
$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$



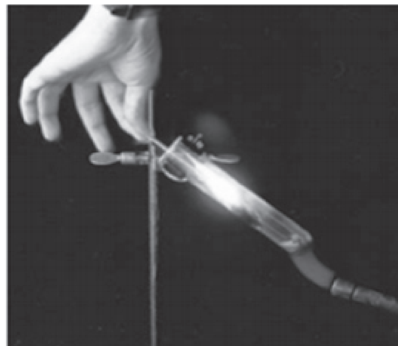
$CaCO_3 = CaO + CO_2$



$2HgO = 2Hg + O_2$



(a)



(b)

شکل (۹-۲). a: تعامل تجزیوی HgO به Hg و O_2 تولید می‌گردد، b: تعامل تجزیوی $KClO_3$ به KCl و O_2

۳- **تعاملات تعویضی Displacement reactions:** تعاملاتی را می‌نامند که در نتیجـه آن تعـداد مـواد تغییر نکرده و صرف تعویض اتوم یک عنصر در مالیکول به اتوم عنصر دیگر صورت می‌گیرد.



$$Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu$$

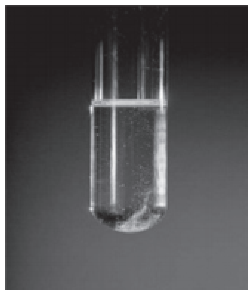


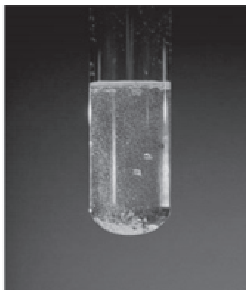
$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

و یا به شکل سمبولیک:



$$AB + X \rightarrow AX + B$$







شکل (۹-۳). تعاملات تعویضی Zn و تولید گاز هایدروجن

۴- **تعاملات تعویضی دوگانه:** تعاملاتی را می‌نامند که در اثنای آن مالیکول‌ها با هم در تعامل اجزای خود را تعویض می‌نمایند که در نتیجه آن از دو ماده مغلق اولی دو ماده مغلق دومی به دست می‌آید:







۵- **تعاملات خنثاسازی Neutralization reactions:** تعاملات تیزاب با قلوی است که حالت خاص تعاملات تعویضی نیز به شمار می‌رود. در این تعاملات آیون‌های هایدروجن یک تیزاب توسط آیون‌های هایدروکسیل قلوی خنثا گردیده و باعث تشکیل آب می‌شود.





۹، ۱. تعاملات اوکسیدیشن ریدکشن (تحمض – ارجاع)

تعاملاتی که در اثنای اجرای شان تغییر نمبر اوکسیدیشن اتوم‌های عناصر به ملاحظه برسد به نام تعاملات (Red-Ox) ریدکشن– اوکسیدیشن و یا ارجاع – تحمض یاد می‌نمایند. تغییر نمبر اوکسیدیشن اتوم‌های عناصر در نتیجه داد و گرفت الکترون‌ها صورت می‌گیرد.

درجه اوکسیدیشن یک مفهوم شرطی است که با ولانس معادل شده نمی‌تواند، با وجود آنکه در بعضی موارد قیمت‌های مطلقه آنها مطابقت هم می‌نماید.

ولانس عبارت از تعداد روابطی است که یک عنصر با اتوم‌های عناصر دیگر تشکیل می‌دهد و توسط اعداد بدون علامه ارائه می‌شود. در مرکبات ذیل به این مسله خوب‌تر رسیده‌گی صورت گرفته می‌تواند. عنصر کاربن در مرکبات $CH_4, HCOH, CO_2$ چهار ولانسه بوده در حالیکه نمبر اوکسیدیشن کاربن در مرکبات مذکور بالترتیب 4+، 0 و 4– می‌باشد. نمبر اوکسیدیشن توسط عددی که بالای سمبول تحریر می‌گردد و علامه آن در پهلویش نوشته می‌شود ارائه می‌گردد، طور مثال: $Fe^{+2}, N^{-3}. S^{+6}$ و غیره.

با در نظرداشت مطالب فوق نمبر اکسیدیشن عبارت از تعداد الکترون‌های داده شده (+) و یا گرفته شده (–) است در صورتی که تمام اتوم‌ها در مرکبات آیون فرض شوند. تعیین نمبر اکسیدیشن به اساس قواعدی که قبلاً به آن اشاره شده است در هر مرکب مشخص شده می‌تواند.

در بعضی موارد اوکسیدیشن را به این طور نیز تعریف می‌نمایند: اوکسیدیشن عبارت از ترکیب اتوم‌های اکسیجن با اتوم‌های دیگر است:



$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$$



$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

در مقابل ارجاع یا ریدکشن عبارت از حذف اتوم اکسیجن از مالیکول‌های اکسایدها و یا مرکبات دیگر می‌باشد طور مثال:



$$2HgO = 2Hg + O_2$$



$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

فراموش نباید کرد تعاملاتی نیز وجود دارند که در آنها اوکسیجن دخالت نداشته، ولی از جمله تعاملات اوکسیدیشن- ریدکشن به شمار می‌روند. بناً در مطابقت با تیوری ساختمان الکترونی تعاملات اوکسیدیشن – ریدکشن عبارت از جریان قبول کردن و دادن الکترون‌ها بوده، پس اگر یکی از اتوم‌ها الکترون می‌دهد اتوم مقابل آن را می‌گیرد. یا به عباره دیگر گفته می‌توانیم که در تعاملات ریدوکس انتقال الکترون از ارجاع کننده به اوکسیدی کننده صورت می‌گیرد مثال:



$$2Mg + O_2 = 2MgO$$

تعامل فوق را می‌توان توسط دو تعامل نیمه نیز ارائه نمود:

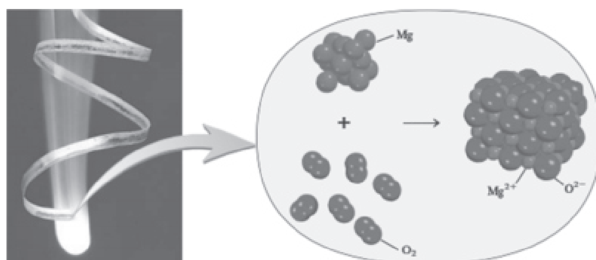


$$Mg - 2e = Mg^{+2}\,(oxidation)$$



$$O + 2e = O^{2-}\,(\mathrm{Re}duction)$$

از تعاملات فوق می‌توان گفت که اوکسیدیشن، یعنی از دست دادن الکترون و ارجاع عبارت از گرفت الکترون.



شکل (۹-٤). مگنیزیم در اوکسیجن می‌سوزد و در نتیجه اوکسایند مگنیزیم را می‌سازد.

ماده که الکترون می‌گیرد و ارجاع می‌گردد به نام اکسیدی کننده یاد می‌گردد، در مقابل ماده که الکترون می‌دهد و اوکسیدیشن می‌گردد به نام ارجاع کننده یاد می‌گردد. معمولاً اتوم‌های عناصری که الکترون‌های ولانسی شان کمتر است با از دست دادن الکترون‌های ولانسی شان قشر الکترونی داخلی ثابت به قشر الکترونی بیرونی مبدل می‌گردد. طور مثال عناصر گروپ I_A با از دست دادن یک الکترون ولانسی خود ساختمان الکترونی با ثبات گازات نجیبه را به خود می‌گیرد.

از تعریفات اوکسیدی کننده‌ها و ارجاع کننده‌ها نتیجه می‌شود که آنها در تعاملات ریدوکس هم به شکل اتوم‌ها، مالیکول‌ها و آیون ساده و مغلق سهم می‌گیرند. در جدول دوره‌یی عناصر در امتداد پریودها با بلند رفتن نمبر اتومی عناصر خواص ارجاع کننده از فلزات قلوی به طرف گازات نجیبه کاهش میابد و خواص اوکسیدی کننده ازدیاد میابد.

۹، ۲. توزین یا بیلانس تعاملات ریدوکس

هدف از توزین تعاملات ریدوکس عبارت از دریافت ضرایب مواد تعامل کننده و محصولات تعامل می‌باشد که به این منظور از دو میتود استفاده به عمل می‌آید:

۱- میتود بیلانس الکترونی

۲- میتود بیلانس الکترونی آیونی

هر دو میتود فوق مطابقت به قانون تحفظ کتله، یعنی تحفظ چارج‌ها و تحفظ اتوم‌ها را در تعاملات ریدوکس می‌نماید که در قدم نخست میتود اولی را مورد بررسی قرار می‌دهیم:

در قدم اول تعامل را به شکل: محصول تعامل ← مواد تعامل کننده، می‌نویسیم:

ثانیاً آنعده از اتوم‌هایی را که تغییر نمبر اوکسیدیشن می‌دهند مشخص نموده و بالای هر کدام شان نمبرهای اوکسیدیشن مربوطه شانرا می‌نویسیم، یعنی:



$$PbS^{-2} + H_2O_2^{-1} \rightarrow Pb\overset{+6}{S}O_4 + H_2O^{-2}$$

حال تعاملات نیمه الکترونی را برای اوکسیدیشن و ریدکشن می‌نویسیم:



$$S^{-2} - 8e \rightarrow S^{+6}$$



$$O^{-1} + 1e \rightarrow O^{-2}$$

چون در تعاملات ریدوکس تعداد الکترون‌های باخته شده و گرفته شده مساوی می‌باشند، لذا معادله اولی را به 1 و معادله دومی را به 8 ضرب نموده و در نتیجه خواهیم داشت که:

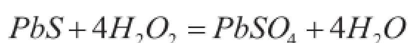


$$S^{-2} - 8e \rightarrow S^{+6}.....x1$$



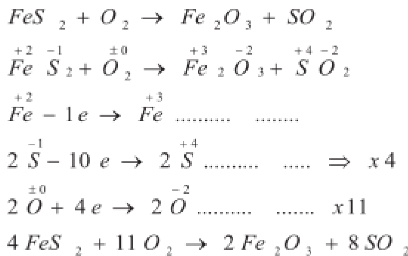
$$O^{-1} + 1e \rightarrow O^{-2}.....x8$$

در نتیجه داریم که:



$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

و یا مثال دیگر:



$$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$
$$\overset{+2}{Fe}\overset{-1}{S}_2 + \overset{\pm 0}{O}_2 \rightarrow \overset{+3}{Fe}_2\overset{-2}{O}_3 + \overset{+4}{S}\overset{-2}{O}_2$$
$$\overset{+2}{Fe} - 1e \rightarrow \overset{+3}{Fe} \;.......... \;........$$
$$2\overset{-1}{S} - 10e \rightarrow 2\overset{+4}{S} \;.......... \;..... \Rightarrow x4$$
$$2\overset{\pm 0}{O} + 4e \rightarrow 2\overset{-2}{O} \;.......... \;....... \; x11$$
$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

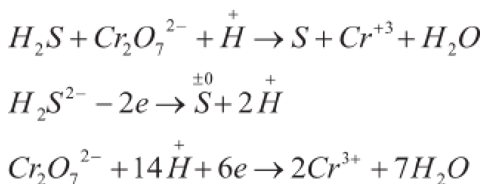
۹، ۳. میتود بیلانس آیونی الکترونی

در قدم اول تعامل را به شکل مالیکولی مثل میتود گذشته نوشته می‌کنیم و مشخص می‌سازیم که کدام یکی از ریاجنت‌ها اکسیدی کننده و کدام آنها ارجاع کننده است طور مثال:



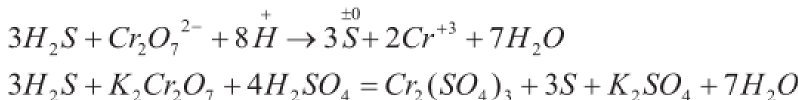
$$H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + S + K_2SO_4 + H_2O$$

در تعامل فوق هایدروجن سلفاید ارجاع کننده و پوتاشیم دای کرومیت اکسیدی کننده و سلفوریک اسید محیط تعامل، یعنی تیزابی را نشان می‌دهد. بعداً آنعده اتوم‌هایی که تغییر نمبر اوکسیدیشن می‌دهد مثل سابق مشخص نموده و موادی که در آنها تغییر نمبر اوکسیدیشن رونما می‌گردد بالای هر کدام آنها می‌نویسیم. به همین ترتیب در صورت قوی بودن خاصیت الکترولیتیکی مواد آنها را به شکل آیونی و الکترولیت‌های ضعیف را به شکل مالیکولی می‌نوسیم یعنی:



$$H_2S + Cr_2O_7^{2-} + \overset{+}{H} \rightarrow S + Cr^{+3} + H_2O$$
$$H_2S^{2-} - 2e \rightarrow \overset{\pm 0}{S} + 2\overset{+}{H}$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14\overset{+}{H} + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

به خاطر مساوی ساختن الکترون‌های گرفته شده و باخته شده معادله اولی را به 3 و معادله دومی را به 1 ضرب نموده و در اخیر معادله را به شکل مالیکولی می‌نویسیم:

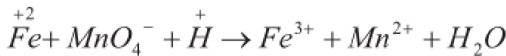


$$3H_2S + Cr_2O_7^{2-} + 8\overset{+}{H} \rightarrow 3\overset{\pm 0}{S} + 2Cr^{+3} + 7H_2O$$
$$3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4 + 7H_2O$$

مثال:



$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$



$$\overset{+2}{Fe} + MnO_4^- + \overset{+}{H} \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + H_2O$$



$$\overset{+2}{Fe} - 1e \rightarrow Fe^{+3}$$



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$



$$10FeSO_4 + KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

۹، ٤. انواع تعاملات ریدوکس

سه نوع تعاملات ریدوکس را از هم فرق می‌نمایند:

۱. **تعاملات بین المالیکولی:** دراین نوع تعاملات تغییر نمبر اوکسیدیشن بین اتوم‌های عناصری که در ترکیب مالیکول‌های مختلف موجود اند صورت می‌گیرد که تعامل زیر از نوع همین تعاملات به شمار می‌روند.



$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

۲. **تعاملات خود اوکسیدیشن و خودریدکشن (Disproport ionation):** در این نوع تعاملات عین عنصر هم اوکسیدیشن و هم ریدکشن می‌گردد، یعنی از نمبر اوکسیدیشن اولی خود به دو نمبر اکسیدیشن دیگر تحول می‌نماید که یکی از آنها از نمبر اوکسیدیشن اولی پایین‌تر و دومی از نمبر اوکسیدیشن اولی بلندتر می‌باشد مثال:



$$Cl_2 + 6KOH \rightarrow 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$



$$NaSO_3 \rightarrow Na_2S + Na_2SO_4$$

۳. **تعاملات داخل المالیکولی:** در این نوع تعاملات تغییر نمبراوکسیدیشن اتوم‌های عناصر مختلف در عین مالیکول می‌باشد که تعاملات تجزیوی ریدوکس از همین نوع اند مثال:



$$2Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2CuO + 4NO_2 + O_2$$



$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$



$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

تمرینات

۱. نمیه تعاملات را در تعاملات اوکسیدیشن – ریدکشن مشخص نمایید و هم واضح سازید که چرا به تعاملات اوکسیدیشن – ریدکشن تعاملات ریدوکس گفته می‌شود.

۲. کدام یکی از تعاملات جمعی ذیل نوع تعامل ریدوکس نیست.

(a) $2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$
(b) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$
(c) $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$
(d) $2Na(s) + S(s) \longrightarrow Na_2S(s)$

۳. محصول تعاملات ذیل را پیش‌بینی کنید:


$Cu_{(s)} + HCl_{(aq)} \rightarrow$


$I_{2\,(s)} + NaBr_{(aq)} \rightarrow$


$Mg_{(S)} + CuSO_{4\,(aq)} \rightarrow$

۴. آیا ممکن است در یک تعامل اوکسیدیشن – ریدکشن عملیه تحمض (اوکسیدیشن) انجام گردد اما ارجاع (ریدکشن) صورت نگیرد؟ تشریح نمایید.

۵. نمیه تعاملات برای تعاملات ریدوکس ذیل را بنویسید:

(a) $4Fe + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$
(b) $Cl_2 + 2NaBr \longrightarrow 2NaCl + Br_2$
(c) $Si + 2F_2 \longrightarrow SiF_4$

فصل دهم

مرکبات غیر عضوی (InorganicCompounds)

اهداف آموزشی

- طبقه‌بندی مرکبات غیر عضوی
- طرز طبقه‌بندی مرکبات غیر عضوی
- طرز نوشتن فورمول‌های مرکبات غیر عضوی
- طریقه‌های استحصال مرکبات غیر عضوی
- نوشتن فورمول‌های ساختمانی اوکسایدها، قلوی‌ها، تیزاب‌ها و نمک‌ها
- طبقه‌بندی نمک‌ها

۱۰، ۱. صنف‌های اساسی مرکبات غیر عضوی و نامگذاری آنها

مرکبات کیمیاوی را به دو دسته تقسیم می‌نمایند: ساده و مغلق - مرکبات ساده از اتوم‌های فلزات و غیر فلزات به دست می‌آیند که به نام مواد بسیط نیز یاد می‌شوند. مرکبات مغلق در کیمیای غیر عضوی به چهار صنف بزرگ تقسیمات گردیده که عبارتند از: اوکسایدها، قلوی‌ها، تیزاب‌ها و نمک‌ها.

۱۰، ۱، ۱. اوکسایدها Oxides

اوکساید ماده مغلق است که مالیکول‌های شان از دو نوع اتوم‌ها تشکیل گردیده که یکی از آنها اوکسیجن می‌باشد. در نوشتن فورمول‌های اوکسایدها سمبول اوکسیجن در قدم دوم نوشته می‌شود. در نامگذاری اوکسایدها مطالب ذیل در نظر گرفته می‌شود.

- در نام گرفتن اوکسایدها در قدم اول نام عنصر و بعد از آن کلمه اوکساید افزود می‌گردد، مثال باریم اکساید (BaO)، نایتروجن اوکساید $-(NO)$ و غیره. — در صورتی که عین عنصر چندین اوکساید را تشکیل دهد، در آن صورت بعد از نام اوکساید نمبر اوکسیدیشن عنصر در قوس خورد به رقم رومی نوشته می‌شود، مثال اوکساید نایتروجن (V)، اوکساید نایتروجن (I): (N_2O) و غیره ... .
- در بعضی موارد تعداد اتوم‌های یک اوکساید توسط ارقام یونانی مشخص می‌گردد، مثال نایتروجن مونو اوکساید (NO) و نایتروجن دای اکساید (NO_2).

۱۰، ۱، ۲. استحصال اوکسایدها وخواص آنها

اوکسایدها را می‌توان به طریقه‌های ذیل به دست آورد:

۱- در نتیجه تعامل مواد بسیط با اوکسیجن در بسیاری موارد اگر مواد بسیط با اوکسیجن حرارت داده شوند آنها با پخش نور احتراق می‌نمایند که این جریان اوکسیدیشن را به نام احتراق یاد می‌نمایند مثال:



$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

۲- در نتیجه تعامل مواد مغلق با اوکسیجن (احتراق) که بالاثر اوکسایدهای اتوم‌های ماده مغلق تشکیل می‌گردند:



$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2SO_2$$

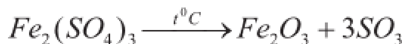
۳- در اثر تجزیه نایتریت‌ها، کاربونیت‌ها، سلفیت‌ها و هایدروکسایدها:



$$2Cu(NO_3)_3 \xrightarrow{t^0C} 2CuO + 4NO_2 + O_2$$



$$CaCO_3 \xrightarrow{t^0C} CaO + CO_2$$



$$Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{t^0C} Fe_2O_3 + 3SO_3$$



$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^0C} CuO + H_2O$$

۴- تعامل فلزات یا غیر فلزات با تیزاب‌های اوکسیجن‌دار:



$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$



$$C + 4HNO \rightarrow 3CO_2 + 4NO + 2H_2O$$

۵- اوکسایدها می‌توانند تشکیل کننده نمک (نمک‌ساز) باشند و یا هم نباشد که اوکساید نوع اخیر را به نام اوکساید بی‌تفاوت می‌نامند. اوکسایدهای نوع اخیر اوکسایدهایی اند که تشکیل دهنده تیزاب و قلوی نمی‌باشند. مثال N_2O, NO, SiO از همین باعث اوکسایدهای متذکره را به نام اوکسایدهای بی‌تفاوت نیز یاد می‌کنند. اوکسایدهای تشکیل دهنده نمک را به اوکسایدهای قلوی، تیزابی و امفوتیر تقسیم نموده اند که هر کدام را ذیلاً به بررسی می‌گیریم:

۱۰، ۱، ۳. اوکسایدهای قلوی

اوکسایدهایی اند که در تعامل با اوکسایدهای تیزابی و یا تیزاب‌ها، نمک‌ها را می‌سازند. مثال:



$$MgO, CaO, Na_2O$$

اوکسایدهای مانند CaO و K_2O و غیره در آب به خوبی حل گردیده و قلوی‌های مربوطه را تشکیل می‌دهند.



$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$



$$K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH$$

اوکسایدهای نـوع Fe_2O_3, CuO, Ag_2O در آب غیـر منحـل بـوده و قلـوی‌هـای مربوطـه را تشـکیل نمی‌دهند، ولی اوکسایدهای مذکور با تیزاب‌ها تعامل نموده نمک را تشکیل می‌دهند، لذا به نـام اوکسـایدهای قلوی یاد می‌گردند.

اوکسایدهای قلوی با اوکسایدهای تیزابی نیز تعامل می‌نمایند که در نتیجه نمک را تشکیل می‌دهند.



$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$$



$$BaO + SO_3 \rightarrow BaSO_4$$

۱۰، ۱، ٤. اوکسایدهای تیزابی

مرکباتی را می‌نامند که در نتیجه تعامل با قلوی‌ها و اوکسایدهای قلوی نمک را تشکیل دهند. محصولات هایدریتی این مرکبات تیزاب‌هـا را تشـکیل مـی‌دهنـد مثـال از N_2O_3 تیـزاب HNO_2 و از SO_3 تیـزاب H_2SO_4 و غیره تشکیل می‌گردند.



$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

SiO_2 در آب غیر منحل است، ولی با قلوی‌ها تعامل نموده، لذا از جمله اوکسایدهای تیزابی می‌رود:



$$SiO_2 + 2NaOH \xrightarrow{melting} Na_2SiO_3 + H_2O$$

۱۰، ۱، ۵. اکسایدهای امفوتیر

اوکساید های را می‌نامند که هم با تیزاب و هم با قلوی‌ها تعامل می‌نماید، به عباره دیگر در مقابل تیـزاب رول اکساید بیزی و در مقابل قلوی رول تیزاب را بازی نمایند، مثال:



$$ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$$



$$ZnO + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2O$$

خاطر نشان می‌سازیم که در عده از اوکسایدهای امفوتر خاصیت قلوی و در عده دیگر هم خاصیت تیزابی برجسته بوده و خواص قلوی و تیزابی آنها به یک پیمانه نیست. طور مثـال ZnO، Cr_2O_3 دارای عـین انـدازه خواص قلوی و تیزابی اند در حالیکه FeO دارای خواص قلوی بیشتر می‌باشد.

۱۰، ۲. هایدروکسایدها (قلوی‌ها)

هایدروکسایدها مرکبات مغلق را می‌نامند که در مالیکول شان اتوم فلز یا کتیون بـا یـک یـا چنـد گـروپ هایدروکسیل در ارتباط باشند.

در نامگذاری قلوی‌ها به همان قاعده که در نامگذاری اوکسایدها استفاده می‌نمودیم نیز استفاده می‌نماییم، یعنی ابتدا نام فلز و بعداً کلمه هایدروکساید را افزود می‌نماییم. طور مثال سـودیم هایدروکسـاید ($NaOH$)، کلسیم هایدروکساید ($Ca(OH)_2$) و غیره. در صورتیکه عین عنصر هایدروکسایدهای مختلف را بـا نمبرهـای

اوکسیدیشن مختلف تشکیل دهد در آن صورت بعد از ذکر کلمه هایدروکساید در قوس خورد نمبر اوکسیدیشن را به رقم رومی نشان می‌دهند و یا هم تعداد گروپ‌های هایدروکسیل را توسط ارقام یونانی نشان می‌دهد، که این مطلب در مثال‌های ذیل نشان داده شده است:

$(Fe(OH)_2 --Iron-di-hydroxid, Iron-hydrroxid(II)$ و آهن ترای هایدروکساید $(Fe(OH)_3 - Iron-trihydroxid, Ironhydroxid(III)$---. هایدروکساید های فلزات القلی و القلی زمینی را به نام القلی‌ها یاد می‌نمایند مثال: $KOH, NaOH, Ca(OH)_2$. از تعداد گروپ‌های هایدروکسیل تیزابیت یک قلوی مشخص می‌گردد. طور مثال سودیم هایدروکساید یک قلوی مونواسیدیک و باریم هایدروکساید $(Ba(OH)_2$ یک قلوی دای اسید یک بوده و به همین ترتیب.

۱۰، ۲، ۱. استحصال هایدروکسایدها

هایدروکسایدها را با استفاده از تعاملات و شیوه‌های ذیل به دست می‌آورند:

۱. تعامل مستقیم اکسایدهای قلوی با آب



$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

۲. تعامل مستقیم فلزات فعال با آب



$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$$



$$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$$

۳. تعاملات تعویضی بین نمک‌ها و هایدروکسایدها



$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow \downarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

که به این ترتیب هایدروکسایدهای غیر منحل در آب تشکیل می‌گردد.

۴. از الکترولیز محلول‌های مایع فلزات القلی



$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 \uparrow + Cl_2 \uparrow$$

انحلالیت قلوی‌ها در آب مختلف است، طور مثال $LiOH, NaOH, KOH, CsOH$: در آب به آسانی حل می‌گردند در حالیکه کلسیم هایدروکساید $Ca(OH)_2, Sr(OH)_2, Ba(OH)_2$ کمتر منحل اند. محلول‌های قلوی قابلیت تخریش داشته و انساج را تخریش می‌نمایند.

طوری که قبلاً از اوکسایدهای امفوتر یاد نمودیم قلوی‌ها نیز می‌توانند خواص امفوتر را از خود نشان دهند طور مثال $Al(OH)_3, Zn(OH)_2, Sn(OH)_2$ هایدروکسایدهای امفوتر هم با قلوی‌ها و هم با تیزاب‌ها تعامل می‌نمایند:



$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$



$$Zn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$$

از مشخصات برجسته قلوی‌ها تغییر رنگ فینول فتالین به ارغوانی و همچنان تغییر رنگ میتایل اورنج به زرد و کاغذ لتمس سرخ به آبی می‌شود.

۱۰، ۳. تیزاب‌ها (Acids)

تیزاب‌ها مواد مغلق اند که در ترکیب شان اتوم‌های قابل تعویض هایدروجن باشد. این تعویض در مجموع به کتیون و یا به فلز صورت می‌گیرد. تعداد اتوم‌های هایدروجن یک تیزاب عدد بیزیک آنرا تعیین مـی‌نمایـد، که با در نظرداشت این امر تیزاب‌های مانند HCl, HCN و HBr, HNO_3 مونوبیزیـک، تیـزاب‌هـای ماننـد $H_2SO_4, H_2CO_3, H_2S,$ دای بیزیک و بلاخره تیزاب‌های H_3PO_4 و H_3AsO_4 ترای بیزیک می‌باشند.

با در نظرداشت ترکیب عنصری دو شکل تیـزاب‌هـا را از هـم فـرق مـی‌نماینـد، اوکسـیجن‌دار و بـدون اوکسیجن.

مثال‌های تیزاب‌هـای بـدون اوکسـیجن HCl, HBr, HI, H_2S, HCN انـد. در نامگـذاری ایـن نـوع تیزاب‌ها ابتدا پیشوند هایدروجن و به تعقیب آن انیون مربوط با پسوند id را علاوه می‌نمایند که محلـول‌هـای آبـی تیـزاب‌هـای فـوق را بـه نـام هایـدروکلوریک اسـید، هایـدرو برومیـک اسـید، هایـدروآیودیک اسـید، هایدروسلفوریک اسید و هایدروسیانیک اسید یاد می‌نمایند. در ترکیب تیزاب‌ها یا اوکسیجن انیون‌های چنـدین اتوم وجود داشته که با در نظرداشت نمبر اوکسیدیشن اتوم تشکیل دهنده تیزاب پسوندها و پیشوندها بـه آنهـا علاوه می‌گردد. طور مثال پسوند at به $SO_4^{2-}, NO_3^{-}, PO_4^{3-}$ و غیره. به همین ترتیـب پسـوند it بـرای انیون‌های $SO_3^{2-}, NO_2^{-}, AsO_3^{2-}$ و غیره.

نتیجه این می‌شود که در صـورت تیـزاب‌هـای بـا نمبـر اکسیدیشـن بلنـد پسـوند ic و در صـورت نمبـر اکسیدیشن پایین پسوند us به تیزاب علاوه می‌گردد، طور مثـال: $H_2SO_4, HNO_3, H_2SO_3, HNO_2$ کـه بالترتیب به نام‌های نایترس اسید، سلفورس اسید، نایتریک اسید و سلفوریک اسید یاد می‌شوند.

به صورت خاص در رابطه به نامگذاری تیزاب‌هـای عناصـر گـروپ VII اصـلی مطالـب آتـی را در نظـر می‌گیریم:

۱- در صورتی که نمبر اوکسیدیشن عنصر تشکیل دهنده تیزاب مثبت یـک (+1) باشـد، نـام تیـزاب بـا پیشوند هایپو (hypo) آغاز و به تعقیب آن نام عنصر با پسوند us و علاوه نمـودن کلمـه اسـید خـتم می‌گردد. مثال HClO که نمبر اوکسیدیشن اتوم کلورین در آن (+1) است به نام هایپوکلورس اسید یاد می‌شود.

۲- در صورتیکه اتوم تشکیل دهنده تیزاب نمبر اکسیدیشن $+3$ را داشته باشد، نام تیزاب بدون پیشوند با گرفتن نام عنصر و علاوه کردن پسوند us و همچنـان افـزود کلمـه اسـید، خـتم مـی‌گـردد، مثـال $H\overset{+3}{Cl}O_2$ کلورس اسید.

۳- در صورتی که اتوم تشکیل دهنده تیزاب نمبر اوکسیدیشـن $+5$ را داشـته باشـد در آن صـورت نـام تیزاب بدون پیشوند به نام عنصر آغاز و با پسوند ic و علاوه کردن کلمه اسید ختم می‌گـردد. مثـال $H\overset{+5}{Cl}O_3$ کلوریک اسید.

۴- در صورتی که اتوم تشکیل دهنده تیزاب نمبر اوکسیدیشـن $+7$ را داشـته باشـد در آن صـورت نـام

تیزاب با پیشوند Per آغاز و بعداً نام عنصر با پسوند ic و افزود کلمه اسید ختم می‌گردد. مثال $H\overset{+7}{Cl}O_4$ پرکلوریک اسید. علاوه بر این در بعضی موارد از پیشوندهای میتا وارتونیز استفاده به عمل می‌آید و آن در صورتی است که اتوم تشکیل دهنده تیزاب‌ها عین عنصر بوده، ولی صرف تفاوت در تعداد گروپ‌های OH وصل شده به اتوم تشکیل دهنده تیزاب موجود باشد و یا به عبارهٔ دیگر اعداد مالیکول‌ها نصب شده آب به اوکساید تفاوت داشته باشد طور مثال:


$$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3 \ldots\ldots\ldots Methaphosphoric-acid$$


$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 \ldots\ldots\ldots Orthophosphoric-acid$$

طوری که دیده می‌شود اتوم تشکیل دهنده تیزاب در هردو تیزاب فوق‌الذکر P بوده و نمبر اوکسیدیشن هم در هردو تیزاب مساوی بوده و مساوی به (+5) است؛ اما قسمی که از تعاملات کیمیاوی فوق وانمود می‌شود مقدار مالیکول‌های نصب شده آب بالای اسید انهایدریت P_2O_5 در صورت میتا فاسفوریک اسید یک مالیکول و در صورت ارتوفاسفوریک اسید سه مالیکول می‌باشد.

۱۰، ۳، ۱. استحصال تیزاب‌ها و خواص آنها

تیزاب‌های بدون اوکسیجن‌دار را به دو طریقه ذیل به دست آورده می‌توانیم:

۱- تعامل مستقیم غیر فلز با هایدروجن


$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

۲- تعامل تیزاب‌های قوی با نمک‌های مربوطه


$$HCl + FeS \rightarrow FeCl_2 + H_2S \uparrow$$

بسیاری از تیزاب‌های اوکسیجن‌دار را در نتیجه تعامل اوکسایدهای تیزابی با آب به دست می‌آورند (منظور از اوکسایدهای منحل در آب است) مثال:

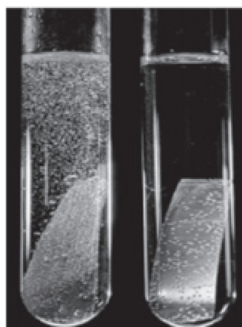

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$


$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$

به حالت عادی تیزاب‌ها به شکل مایع $(\ldots\ldots HBr, HNO_3, H_2SO_4)$ و یا جامد H_3PO_4 اند. بسیاری از تیزاب‌ها در آب به خوبی حل گردیده و محلول آبی شان مزه ترش داشته و باعث تخریش جلد و انساج می‌گردد، تیزاب‌ها رنگ لتمس را سرخ و رنگ میتایل اورنج را گلابی می‌سازد. بسیاری از تیزاب‌ها در محلول آبی با فلزات تعامل نموده که محصول تعامل در این صورت هایدروجن و نمک می‌باشد.


$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$


$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$$



شکل (۱۰-۱). تعامل شدید Zn با تیزاب‌های قوی مانند HCl نسبت به Fe

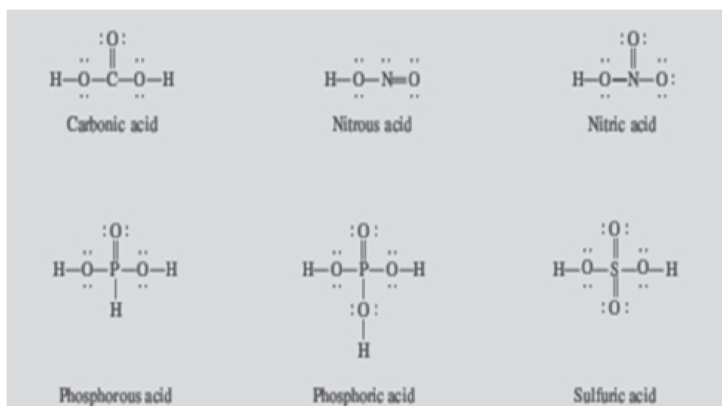
تیزاب شوره از این امر مثتثنا می‌باشد. واضح است که فلزات مختلف دارای فعالیت‌های کیمیاوی متفاوت اند تا هایدروجن را از تیزاب‌ها تعویض نمایند. تعویض هایدروجن یک تیزاب به فلزات با در نظرداشت سلسله برقی عناصر یا سلسله الکتروموتیف عناصر صورت گرفته می‌تواند که در ذیل نشان داده شده است:



$$K-Na-Ca-Mg_Al-Mn-Zn_Fe-Ni-Sn-Pb-H-Cu-Hg-Ag-Au$$

فلزی که در این سلسله به طرف چپ هایدروجن قرار دارد از محلول‌های آبی تیزاب‌ها، هایدروجن را آزاد نموده و عناصری که به طرف راست هایدروجن قرار دارند فعالیت شان کمتر بوده و هایدروجن را آزاد ساخته نمی‌توانند. فورمول‌های مشرح عده از تیزاب‌های مهم در زیر نشان داده شده است.

ساختمان لیویس بعضی از تیزاب های اکسیجن دار مانند: تیزاب کاربونیک، نایتریک اسید، نایترس اسید، سلفوریک اسید، فاسفوریک اسید و فاسفورس اسید.



۱۰، ٤. نمک‌ها Salts

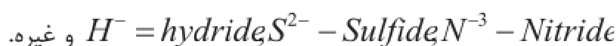
نمک عبارت از مرکب مغلق است که در نتیجه تعویض قسمی یا مکمل هایدروجن‌های یک تیزاب به کتیون یا فلز و یا هم در نتیجه تعویض قسمی یا مکمل گروپ‌های هایدروکسیل یک قلوی به انیون یا بقیه تیزاب به دست آمده باشد. طور مثال از تیزاب گوکرد دو نوع نمک به دست می‌آید: یکی Na_2SO_4 که تعویض مکمل آیون‌های هایدروجن تیزاب به کتیون صورت گرفته است و دیگری $NaHSO_4$ می‌باشد که

صرف تعویض یک اتوم هایدروجن تیزاب به کتیون سودیم عملی گردیده است. بنابر این با در نظرداشت اینکه تعویض در تیزاب‌ها و قلوی‌ها به صورت مکمل یا قسمی صورت گرفته است نمک‌ها را به نمک‌های تیزابی، نمک‌های قلوی و نمک‌های نارمل یا خنثا تقسیم نموده اند که ذیلاً مورد مطالعه قرار می‌گیرند:

۱- **نمک‌های تیزابی:** نمک‌هایی را می‌نامند که در نتیجه تعویض قسمی هایدروجن‌های یک تیزاب به کتیون به دست آمده باشد. مثال $NaHS$، $NaHSO_4$، $NaHCO_3$، $CaHCO_3$ و غیره.

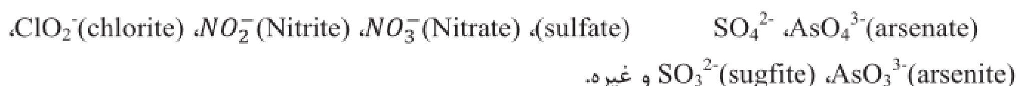
۲- **نمک‌های قلوی:** نمک‌هایی اند که در نتیجه تعویض قسمی گروپ‌های هایدروکسیل یک قلوی به بقیه تیزاب به دست آمده باشد، مثال: $Al(OH)SO_4, Mg(OH)I$. در صورتی که در ترکیب نمک یک فلز و دو بقیه تیزابی وجود داشته باشد چنین نمک را به نام نمک مختلط یاد می‌نمایند. مثال: $CaBrCl$ و اما در صورتی که در ترکیب نمک دو فلز (کتیون) و یک بقیه تیزاب سهیم باشند نمک به دست آمده را به نام نمک دوگانه یا مضاعف یاد می‌نمایند، مثال K_2NaPO_4، $KAl(SO_4)_2$.

در نوشتن فورمول‌های نمک‌ها کتیون‌ها در مرتبه اول و انیون‌ها بعداً نوشته می‌شوند. نام کتیون‌ها در نمک‌ها از نام خود عنصر گرفته می‌شوند بدون کدام پیشوند و غیره. بعضاً به نام کتیون‌های فلزی در صورت نمبر اوکسیدیشن بلند پسوند ic و در صورت نمبر اوکسیدیشن پایین پسوند us علاوه می‌گردد. انیون‌های یک اتومه هم بعد از نام غیر فلز با پسوند ide گرفته می‌شود مثال:



$H^{-} = hydride, S^{2-} - Sulfide, N^{-3} - Nitride$ و غیره.

در صورتی که در ترکیب نمک انیون‌های مغلق اوکسیجن‌دار با نمبر اوکسیدیشن پایین اتوم تشکیل دهنده انیون باشد پسوند ite و با داشتن نمبر اوکسیدیشن بلند پسوند ate داده می‌شود، طور مثال:



AsO_4^{3-}(arsenate)، SO_4^{2-} (sulfate)، NO_3^-(Nitrate)، NO_2^-(Nitrite)، ClO_2^-(chlorite)، AsO_3^{3-}(arsenite)، SO_3^{2-}(sugfite) و غیره.

در صورتی که عین کتیون با نمبرهای اوکسیدیشن مختلف نمک‌های مختلف را تشکیل دهد در آن صورت نمبرهای اوکسیدیشن کتیون در قوس خورد به رقم رومی نوشته می‌شود، مثال:



$FeCl_2_Iron(II)chlorid$



$FeCl_3_Iron(III)chlorid$



$CuSO_4_Copprum(II)Sulphat$

در نامگذاری نمک‌های تیزابی تعداد اتوم‌های هایدروجن که تعویض نشده اند، مشخص می‌گردد. $Ca(H_2PO_4)_2$ کلسیم دای هایدروجن فاسفیت و در نامگذاری نمک‌های قلوی ابتدا نام کتیون بعداً هایدروکسو و تعداد آنها به ارقام مونو، دای نشان داده شده و بعداً نام انیون گرفته می‌شود $Mg(OH)Cl$ – مگنیزیوم هایدروکسو کلوراید و غیره.

۱۰، ٤، ۱. استحصال و خواص نمک‌ها

با در نظرداشت خواص اکسایدها، تیزاب‌ها و قلوی‌ها گروپی از تعاملات کیمیاوی وجود دارند که با استفاده از آنها نمک‌ها استحصال شده می‌توانند. واضح است که در این امر جنبه اقتصادی مسأله نیـز در نظـر گرفتـه می‌شود. با آنهم نمک‌ها را با استفاده از تعاملات ذیل به دست آورده می‌توانیم:

۱- تعامل مستقیم فلز با غیر فلز:



$$Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$$

۲- تعامل مستقیم فلز با تیزاب:



$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

۳- تعامل فلز با نمک‌ها:



$$Cu + HgCl_2 \rightarrow CuCl_2 + Hg$$

۴- تعامل اوکسایدهای قلوی با تیزاب‌ها:



$$CaO + HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$$

۵- تعامل اوکسایدهای تیزابی با قلوی‌ها:



$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

۶- تعامل قلوی‌ها با تیزاب‌ها:



$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

۷- تعامل اوکسایدهای تیزابی با نمک‌ها:



$$Na_2CO_3 + SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + CO_2 \uparrow$$

۸- تعامل نمک‌ها با همدیگر:



$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow NaNO_3 + AgCl \downarrow$$

۹- تعامل نمک‌ها با قلوی‌ها:



$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

۱۰- تعامل نمک‌ها با تیزاب‌ها:



$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

نمک‌ها، مواد کرستالی جامد بوده که به درجات بلند حرارت ذوب گردیده و از لحاظ انحلالیت، نمک‌هـا را به خوب منحل مانند $NaCl, KCl, CaCl_2$، نمک‌های کمتر منحـل مثـل: $PbCl_2, CaS, Ag_2SO_4$ و نمک‌های عملاً غیر منحل از قبیل $BaSO_4, BaCO_3, CaSiO_3$ تقسیم نموده اند.

تمرینات

۱. دو، دو فورمول‌های کیمیاوی نمک‌های خنثا، قلوی و تیزابی را تحریر نموده، نام‌های شان را تحریر نمایید؟

۲. جدول ذیل را با قرار دادن آیون‌ها، نام و فورمول کیمیاوی پر سازید:

جدول (۱-۱۰). فورمول‌های مرکبات، کتیون‌ها و انیون‌ها

نام	فورمول	انیون	کتیون
Magnesium bicarbonate			
	$SrCl_2$		
		NO_2^-	Fe^{3+}
Manganese(II) chlorate			
	$SnBr_4$		
		PO_4^{3-}	Co^{2+}
		I^-	Hg_2^{2+}
	Cu_2CO_3		
Lithium nitride			
		S^{2-}	Al^{3+}

جدول (۱۰ -۱)

۳. فرق بین نامگذاری با استفاده ار ارقام رومی را با نامگذاری با استفاده از پسوندهای ((Ous, ic در تیزاب‌ها با ارائه سه مثال واضح سازید؟

۴. هایدورکسایدهای امفوتیر را تعریف نموده تعاملات آنها را در یک مثال نشان دهید؟

۵. اسمای مرکبات ذیل را نام ببرید:

- BaF_2, $CsCl$, $K_2Cr_2O_7$
- $Na_2S_2O_4$, N_2O_5, P_4O_{10}

فصل یازدهم

محـــلول‌ها (Solutions)

اهداف آموزشی

- توضیح مفاهیم محلول، محلل و ماده منحله
- تقسیمات محلول‌ها با در نظرداشت حالت‌های فیزیکی محلل و ماده منحله
- انحلالیت مواد و ارتباط آن با حرارت
- اشکال ارائه غلظت محلول‌ها
- خواص کوالیگاتیف محلول‌ها
- مفهوم اوسموسس و فشار اوسموتیک محلول‌ها

محلول‌ها در زندگی انسان‌ها و طبیعت رول عمـده را بـازی مـی‌نماینـد. بسـیاری از تعـاملات در صـنایع کیمیاوی و لابراتوارها در محلول‌های آبی و یا غیر آبی صورت می‌گیرند. پروسه‌های فزیولوژیکی در ارگـانیزم انسان، حیوانات و نباتات در سیستم‌های چندین کامپونینتی اجرا می‌گردند که سیستم‌های متذکره از محلول‌ها تشکیل گردیده اند.

محلول‌ها سیستم‌های دسپرشنی بوده که اجزای آن در یک دیگر به صورت متجانس منتشر گردیده باشد. مجموعه ذرات منتشره به نام فاز دسپرشنی و فازی که همین ذرات در آن منتشر گردیده است به نـام مـیحط دسپرشنی یاد می‌گردد.

محلول‌ها می‌توانند جامد، مایع و یا گازمانند باشند. الیاژهای فلزی محلول‌های جامد را تشکیل مـی‌دهنـد. محلول‌های مایع سیستم‌های چندین کامپوننته یک فاز بوده و محلول‌های گـازی را سیسـتم‌هـای متجـانس گازات مانند هوا، نایتروجن و امونیا تشکیل می‌دهد.

سیستم‌های دسپرشنی را با در نظرداشت جسامت ذرات شان به تعلیق‌ها، کلوییدها و محلول‌هـای حقیقـی تقسیم نموده اند.

جسامت ذرات تعلیق‌ها در حدود 100nm بوده و با در نظرداشت حالـت فزیکـی و یـا اگریگـاتی ذرات بـه Suspension (ذرات جامد در مایع) مثلاً شیر، Emulsion (مایع که در مایع دومی منتشـر گردیـده و منحـل نمی‌باشد) مثلاً آب و بنزین، سوسپنشن‌ها و ایمولشن‌های سیستم‌های غیر ثابت می‌باشد.

جسامت ذرات در کلوییدها در حدود 1-100nm بوده و محلول‌های حقیقی و یا ساده‌تر بگوییم محلول‌های مایع آبی حاوی ذراتی اند که جسامت شان در حدود 1nm و یا $10^{-9}m$ می‌باشد. محلول‌های حقیقی متجانس بوده و پایدار می‌باشند، این‌ها سیستم‌های یک فازه بوده و معمولاً از دو یا چندین کامپوننت (ماده) که در حالت مالیکولی، آیونی و یا رادیکال قرار دارند تشکیل گردیده اند. مندلیف بنیان‌گذار تیوری کیمیاوی محلول‌ها می‌باشد که به اساس آن بین محلل و ماده منحله عمل متقابل انجام می‌شود. سیستمی که به این اساس تشکیل می‌گردند به نام سلوات‌ها salwats و اگر محلل آبی باشد به نام هایدریت‌ها یاد می‌گردند. با تشکیل چنین مرکبات خواص فزیکو- کیمیاوی آنها تغییر می‌نمایند. طور مثال با حرارت دادن $CuSO_4.5H_2O$ آب آن تبخیر گردیده و ماده مذکور رنگ مشخص نیلی خود را از دست می‌دهد، ولی با حل نمودن دوباره آن در آب رنگ نیلی خود را دوباره کسب می‌نماید. با در نظرداشت مطالب فوق محلول‌ها را چنین تعریف نموده می‌توانیم:

محلول عبارت از سیستم متجانس از مالیکول‌ها، آیون‌ها و یا ذرات دیگر بوده که مقدار شان در یک انتروال معین تغییرپذیر بوده و بین شان عمل متقابل کیمیاوی ممکن باشد.

۱۱، ۱. انحلالیت (Solubility)

انحلالیت مواد وابسته به طبیعت و خواص محلل، درجه حرارت و فشار (در صورتی که گاز باشد) می‌باشد.

هرگاه ماده منحله وارد محلل گردد، این ماده در بین محلل منتشر می‌گردد تا زمانیکه محلول به دست آمده حالت مشبوع را به خود بگیرد.

چنانچه معلوم است محلولی که دیگر قدرت حل ساختن ماده اضافی را در شرایط داده شده در خود نداشته باشد، به نام محلول مشبوع یاد می‌گردد. به عباره دیگر محلولی که در تعادل با ماده منحله قرار داشته و حاوی مقدار اعظمی همین ماده منحله باشد به نام محلول مشبوع یاد می‌گردد. در محلول مشبوع تعادل دینامیکی برقرار است به این معنا که در فی واحد وقت تعداد مالیکول‌های ماده منحله که حل می‌گردند به همان اندازه مالیکول‌ها از محلول جدا گردیده و یا ترسب می‌نمایند.

غلظت محلول مشبوع در حقیقت معیار انحلالیت ماده منحله در شرایط داده شده است. انحلالیت ماده منحله توسط ضریب انحلالیت مشخص می‌گردد و آن عبارت از تعداد گرام‌های ماده منحله در ۱۰۰ گرام محلل به درجه حرارت داده شده است. محلول‌هایی که مقدار ماده منحله در آنها کمتر از مقدار ماده در محلول مشبوع باشد به نام محلول‌های غیر مشبوع و اگر مقدار ماده منحله بیشتر باشد محلول را مافوق مشبوع می‌نامند، محلول‌های مافوق مشبوع پایدار نمی‌باشند.

پروسه انحلال یا با جذب حرارت و یا هم با پخش حرارت انجام می‌شود. اثر حرارتی انحلال که مربوط به مقدار معین ماده منحله می‌باشد به نام گرمایی انحلالیت یاد می‌گردد که به $Kj/mole$ ارائه می‌گردد.

ماده منحله زمانی خود به خود در محلل حل می‌گردد که انرژی Gipps آن کاهش یابد، یعنی

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \Delta G < 0$$

طبق معمول انحلالیت مواد جامد در مایع به اثر بلند بردن درجه حرارت بالا می‌رود و این وابسته به طبعیت ماده منحله و محلل نیز است. وابستگی انحلالیت چند تا ماده منحله در محلل‌های مختلف با درجه حرارت در شکل ذیل نشان داده شده است.

خاطر نشان می‌گردد که انحلالیت مواد جامد در مایعات معمولاً با جذب حرارت صورت گرفته، یعنی پروسه اندوترمیک می‌باشد، زیرا انرژیی که به خاطر تخریب شبکه کریستالی به مصرف می‌رسد، ولی هستند موادی که به اثر بلند بردن درجه حرارت انحلالیت شان کم می‌گردد، مثل: کلسیم سلفیت، کلسیم کرومیت و غیره.

در اثر حل ساختن مواد کریستالی در مایع همزمان دو پروسه جریان می‌نماید: یکی پروسه تخریب شبکه کریستالی (اندوترمیک) و ثانیاً پروسه تشکیل هایدریت یا سلوات (اکزوترمیک) بناً گرمایی انحلال مرکب از دو گرما است.

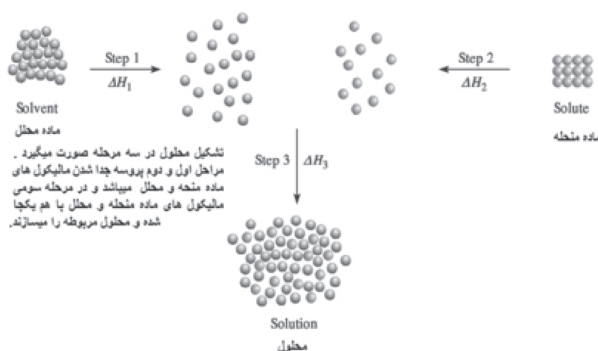
$$\Delta H_{sol} = (-\Delta H_c) + \Delta H_h$$

در رابطه فوق ΔH_{sol} گرمایی انحلال، ΔH_c گرما یا انرژی تخریب شبکه کریستالی و ΔH_h گرمایی تشکیل سیستم هایدریت و یا سلوات است. با در نظرداشت قیمت‌های ΔH_c و ΔH_h ، ΔH_{sol} می‌تواند قیمت‌های مثبت و یا منفی داشته باشد.

اگر فرض شود که در نتیجه هایدریشن مقدار انرژی آزاد شده بیشتر از انرژی مصرف شده برای تخریب شبکه است، در آن صورت پروسه انحلال اکزوترمیک بوده و با پخش حرارت انجام می‌شود. طور مثال انرژی شبکه کرستالی $LiCl$ مساوی به $842 kj/mol$ بوده و گرمایی هایدریشن آیون‌های آن که کرستال را تشکیل می‌دهند $882.8 kj/mol$ می‌باشد که تفاوت این دو مساوی می‌گردد به $41 kj/mol$ یعنی پروسه اکزوترمیکی می‌باشد $LiCl + nH_2O$ +41kj/mol. در این صورت ΔH_{sol} آن مساوی است به 41kj/mol و اما در صورت حل شدن KCl، $\Delta H_c = 703 kj/mol$ و $\Delta H_h = 690 kj/mol$ است که در این صورت تفاوت آنها مساوی به $13 kj/mol$ می‌گردد، یعنی انرژی هایدریشن $13 kj/mol$ کمتر از انرژی تخریب شبکه کرستالی می‌باشد، بناً پروسه انحلال ماده مذکور با جذب حرارت انجام می‌شود.



$$KCl + nH_2O = KCl.nH_2O - 13 kj/mol \ldots\ldots\ldots\ldots \Delta H = 13 kj/mol$$



شکل (۱۱-۱). مراحل سه گانه تشکیل محلول‌ها

با حل ساختن مایع در مایع، شاهد دو حادثه می‌باشیم: یا اینکه انحلالیت مایع اولی در دومی به صورت نامحدود صورت می‌گیرد. طور مثال حل شدن الکول در آب. در حادثه دومی هم مایع اولی در مایع دومی به صورت محدود حل می‌گردد. مثلاً ایتر در آب که در این صورت یک قشر جدایی بین آنها تشکیل می‌شود. هرگاه سیستمی از دو مایع را که در همدیگر حل نمی‌شوند در نظر گیریم مانند آب و کلوروفورم و نیز ماده سومی را داخل آن نماییم، طوری که ماده سومی در هردوی آنها حل شده بتواند مثال آیودین (I_2). در این صورت (I_2) در بین هردوی آنها متناسب به انحلالیت خود در هر یکی از آنها حل می‌گردد که با در نظرداشت قانون انتشار می‌توانیم بنویسیم که: $K = \frac{C_1}{C_2}$

در این رابطه K– ضریب انتشار، C_1 و C_2 غلظت‌های متعادل ماده سومی در مایع اولی و دومی به درجه حرارت داده شده است. نسبت غلظت‌های ماده سومی در دو مایع که با هم مخلوط نمی‌گردند به غلظت‌های مختلف، یک قیمت ثابت دارد.

انحلالیت گازات در مایعات پیروی از قانون هنری Henry می‌نماید که مطابق به آن کتله گاز حل شده در مایع به درجه حرارت ثابت مستقیماً متناسب به فشار قسمی گاز مذکور است، یعنی:

$$C = K.P$$

در این رابطه C– غلظت گاز در محلول مشبوع، P– فشار قسمی گاز و K– به نام ثابت هنری یاد می‌گردد. ثابت هنری مربوط به طبیعت و سرشت ماده منحله می‌باشد. قانون هنری برای محلول‌های رقیق قابل تطبیق بوده و بالای گازات در صورتی قابل تطبیق است که گاز با محلل عمل متقابل کیمیاوی انجام ندهد. انحلالیت گازات در مایعات به اثر بلند رفتن درجه حرارت کاهش میابد.



شکل (۱۱-۲). قانون هری و تأثیر فشار بالای انحلالیت گاز در محلول

۱۱، ۲. اشکال ارائه غلظت محلول‌ها Concentration of Solutions

چنانچه می‌دانیم غلظت محلول عبارت از مقدار ماده منحله در مقدار معین محلل و یا محلول است که به اشکال ذیل ارائه می‌گردد:

۱- **غلظت فیصدی Percent Concentration:** تعداد واحدهای وزنی ماده منحله را در ۱۰۰ واحد وزنی محلول نشان می‌دهد یعنی:

$$\%C = \frac{a.100}{a+b}$$

در رابطه فوق C– غلظت فیصدی، a– واحد وزنی ماده منحله به حساب گرام، b– واحد وزنی محلل.

مثال: ۲۰ گرام محلول ۰.۵۸ فیصد سودیم کلوراید $(NaCl)$ دارای چند گرام سودیم کلوراید و چند گرام آب است؟

$$100g(sol)..............0.58gNaCl$$
$$20g(sol)..............X$$
$$X = 1.16gNaCl$$
$$20 - 1.16 = 18.84gH_2O$$

مثال: چه مقدار گلوکوز در ۱۰ گرام آب حل گردد تا از آن محلول پنج فیصده حاصل گردد؟

$$5g....................95gH_2O$$
$$X......................10g$$
$$X = 0.526gC_6H_{12}O_6$$

۲- **غلظت مولر (C_M):** تعداد مول‌ها (مالیکول گرام‌های) ماده منحله را در فی لیتر یا ۱۰۰۰ ملی لیتر محلول نشان می‌دهد:

$$C_M = \frac{n}{V_{(l)}} = \frac{g/M}{V_{(l)}} = \frac{g}{M.V(l)}$$

در رابطه فوق C_M غلظت مولار، n تعداد مول‌ها، M وزن مالیکولی ماده منحله، v حجم محلول و g– تعداد گرام‌های ماده منحله است.

مثال۱: ۹.۸ گرام تیزاب گوگرد (H_2SO_4) در ۱۰ ملی لیتر محلول حل گردیده است مولاریتی آن را دریابید؟

حل:

$$98g ------1000ml ---------1M$$
$$9.8g ------10ml ----------X$$
$$X = 10M$$

مثال ۲: مقدار ماده منحله را در ۲۰ ملی لیتر محلول HCl 0.1M محاسبه کنید؟

حل:

$$36.5g(HCl)-----1000ml------1M$$
$$Xg----------20ml-------0.1M$$
$$X=0.73g$$

۳- **غلظت نارمل (C_N):** تعداد معادل گرام‌های ماده منحله را در یک لیتر یا ۱۰۰۰ ملی لیتـر محلـول نشان می‌دهد.

$$C_N=\frac{eq-g}{V(l)}=\frac{\frac{g}{M}.a}{V(l)}=\frac{g.a}{M.V(l)}$$

در رابطه فوق C_N غلظت نارمل، g− تعداد واحدهای وزنی ماده منحله، a− ولانس مؤثر ماده منحله، M− وزن مالیکولی ماده منحله و V− حجم محلول به حساب لیتر است.

مثال: چه مقدار HCl را در ۱۰۰ ملی لیتر محلول حل نماییم تا از آن محلول ۰.۱ نارمل حاصل شود؟

$$36.5g(HCl)---------1000ml----------1N$$
$$Xg--------------100ml-----------0.1N$$
$$X=0.365g$$

مثال دوم: چند گرام Na_2CO_3 در ۱۰ ملی لیتر محلول ۰.۰۱ نارمل آن موجود است؟

حل: معادل Na_2CO_3 مساوی به ۵۳ است بنابرین داریم که:

53g---------1000cc---------1N
Xg-----------10cc---------0.01N
$X=\frac{53x10x0.01}{1000}=0.0053g$

۴- **غلظت کسر مولر (مول فرکشن):** کسر مولر عبارت از نسبت تعداد مول جز داده شده محلـول بـر مجموع تعداد مول‌های تمامی اجزای محلول است. طور مثال محلول از اجزای A و B و C تشـکیل گردیده است غلظت کسر مولار هر یکی از اجزا مساوی می‌گردد به:

$N_A=\frac{n_A}{n_A+n_B+n_C}$ ، $N_B=\frac{n_B}{n_A+n_B+n_C}$ ، $N_C=\frac{n_C}{n_A+n_B+n_C}$

N_A,N_B,N_C بالترتیب کسر مولرهـای اجـزای A,B,C اسـت، n_A,n_B,n_C تعـداد مـول‌هـای مـاده A,B,C است.

مثال اول: ۱۸ گرام آب را در ۴۶ گرام C_2H_5OH حل نمودیم، سهم مولی هر یکی را دریافت نمایید؟

حل:

$$C_{H_2O} = \frac{18/18}{18/18 + 46/46} = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}$$

$$C_{C_2H_5OH} = \frac{46/46}{\frac{46}{46} + \frac{18}{18}} = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow N_A + N_B + N_C = 1$$

۵- **غلظت تتر (T):** تعداد گرام‌های ماده منحله را در فی ملی لیتر محلول نشان می‌دهد.

۱۱، ۳. خواص کوالیگاتیف Cooligative محلول‌ها

خواص کوالیگاتیف خواصی را می‌نامند که وابسته به تعداد ذرات در محلول می‌باشد و آنها عبارتند از:

- تنزیل فشار بخار محلول‌ها
- صعود نقطه غلیان محلول‌ها
- تنزیل نقطه انجماد محلول‌ها
- فشار اسموتیک محلول‌ها

۱- **تنزیل فشار بخار محلول‌ها:** یکی از خواص عمده محلول‌ها را فشار بخار مشبوع آنها تشکیل می‌دهد که به درجه حرارت داده شده یک کمیت ثابت می‌باشد.

با تفاوت از سطح محلل سطح محلول به صورت قسمی توسط ذرات ماده منحله پوشیده شده است. بناً تعداد مالیکول‌هایی که در فی واحد وقت از فی واحد سطح محلول تبخیر می‌گردد، نسبت به تعداد مالیکول‌هایی که از سطح محلل در فی واحد وقت تبخیر می‌گردد کمتر است. بناً گفته می‌توانیم که به هر درجه حرارت فشار بخار مشبوع محلول نسبت به فشار بخار مشبوع محلل خالص کمتر است. طبق قانون راول Raul فشار بخار یک محلول مستقیماً متناسب به سهم مولی محلل است:

$$P = K.N_1 ....(I)$$

در رابطه فوق p– فشار بخار محلول، N_1 – سهم مولی محلل و K– ضریب تناسب است که مفهوم فزیکی آنرا ذیلاً دریافت می‌نماییم:

اگر فرض نماییم که محلول فوق‌العاده رقیق بوده و هنوز هم به طرف رقیق شدن برود، در آن صورت $N_1 \to 1$ می کند و مقدار ماده منحله هم در این صورت به $N_2 \to 0$ تقرب می‌نماید. در نتیجه p=k یا

$P = P^0$ است، زیرا P^0 فشار بخار محلل خالص است، بنابرین رابطه اول را به شکل ذیل نوشته کرده می‌توانیم:

$$P = P^0.N_1 ....(II)$$

از آنجایی که $N_1 = 1 - N_2$ بوده و N_2 هم سهم مولی ماده منحله است که با وضع نمودن قیمت آن در رابطه II داریم که:

$$P = P^0(1 - N_2)$$

$$P = P^0 - P^o N_2$$

$$P^0 - P = P^0 N_2$$

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = N_2$$

بناً با در نظرداشت رابطه اخیر قانون راول چنین تعریف شده می‌تواند:

در محلول‌های رقیق غیر الکترولیت به درجه حرارت ثابت تنزیل نسبتی فشار بخار محلول مساوی به سهم مولی ماده منحله است. رابطه اخیر را به شکل ذیل نیز نوشته کرده می‌توانیم:

$$\frac{\Delta P}{P^o} = N_2$$

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$\frac{\Delta P}{P^0}$ تنزیل نسبتی فشار بخار محلول است، ΔP - تنزیل فشار بخار محلول نسبت به محلل است، n_1, n_2 تعداد مول‌های محلل و ماده منحله بوده، پس داریم که:

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{g_2 / M_2}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}}$$

M_1, M_2 اوزان مالیکولی محلل و ماده منحله است.

اگر باز هم فرض نماییم که محلول فوق‌العاده رقیق است در مخرج رابطه بالا از $\frac{g_2}{M_2}$ صرف نظر شده می‌تواند که در آن صورت رابطه اخیر را به شکل ذیل نوشته کرده می‌توانیم:

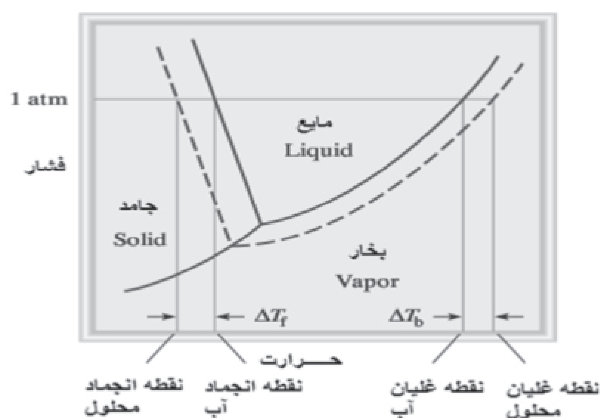
$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{g_2/M_2}{g_1/M_1} = \frac{g_2 . M_1}{g_1 . M_2}$$

$$M_2 = \frac{g_2 . M_1 . P^0}{\Delta P . g_1}$$

از رابطه فوق وزن مالیکولی ماده منحله دریافت گردیده و یکی از طریقه‌های دریافت وزن مالیکولی موادی است که حالت گاز را داشته باشد.

۱۱، ٤. صعود نقطه غلیان و تنزیل نقطه انجماد محلول‌ها

چنانچه می‌دانیم تمام مواد خالص دارای درجات جوش و انجماد ثابت می‌باشند. درجه حرارت جوش یک مایع عبارت از همان درجه حرارت است که فشار بخار آن مایع مساوی به فشار اتموسفیر و یا محیط ماحول گردد. به همین ترتیب درجه حرارت انجماد یک محلول عبارت از همان درجه حرارت است که فشار بخار آن مساوی به فشار بخار حالت جامد آن، یعنی یخ گردد. از قانون راول نتیجه می‌گردد که فشار بخار محلول نسبت به فشار بخار محلل کمتر است، بناً به خاطر اینکه یک محلول جوش نماید لازم است تا آن را به درجه بلندتر حرارت گرم نماییم. صعود نقطه غلیان و تنزیل نقطه انجماد محلول‌ها را به شکل دیاگرام که وابسته‌گی درجه حرارت و فشار بخار را نشان می‌دهد، ارائه می‌نماید، مانند شکل ذیل:



شکل (۱۱-۳). دیاگرام حالت آب

در شکل واضح است که فشار بخار مشبوع محلول به ۱۰۰ درجه سانتی گرید نقطه D پایین‌تر از فشار بخار اتموسفیر بوده و به خاطر رسیدن به فشار اتموسفیر درجه حرارت باید بلند برده شود. به همین ترتیب به خاطر جامد ساختن لازم است تا محلول و یخ عین فشار بخار را داشته باشند که به این امر در نقطه A_1 رسیده

می‌توانیم، یعنی به درجه حرارت پایین‌تر از درجه حرارت انجماد آب خالص.

از دیاگرام فوق نتیجه می‌شود که محلول نسبت به محلل خالص به درجه بلندتر جوش نموده و به درجه نسبتاً پایین‌تر منجمد می‌گردد. تفاوت بین درجه حرارت جوش محلل و محلول به نام صعود نقطه غلیان محلول و همچنان تفاوت بین نقطه انجماد محلل خالص و محلول را به نام تنزیل نقطه انجماد محلول یاد می‌نمایند. عالم به نام راول دریافت که صعود نقطه غلیان و تنزیل نقطه انجماد محلول مستقیماً متناسب به غلظت مولل ماده حل شده در محلول است، یعنی:

$$\Delta t_b = E.m \quad و \quad \Delta t_m = K.m$$

در روابط فوق m غلظت مولل محلول، E ثابت ایبلوسکوپی که نشان دهنده صعود نقطه غلیان یک محلول یک مولل را نسبت به محلل خالص نشان می‌دهد، به همین ترتیب K به نام ضریب کریوسکوپی که تنزیل نقطه انجماد محلول یک مولل را نسبت به محلل خالص نشان می‌دهد. E و K وابسته به طبیعت محلل است قیمت E و K برای آب مساوی به ۰.۵۲ و ۱.۸۶ است و برای بنزین ۲.۵۷ و۵.۱۲ است و غیره.

قانون راولت برای صعود نقطه غلیان و تنزیل نقطه انجماد به شکل ذیل فورمول‌بندی می‌گردد:

۱- تنزیل نقطه انجماد مستقیماً متناسب است به مقدار ماده حل شده در مقدار داده شده محلل است.
۲- صعود نقطه غلیان محلول مستقیماً متناسب به مقدار ماده منحله در مقدار معین محلل است.
۳- اگر تعداد مساوی مالیکول گرام‌های مواد مختلف در عین مقدار محلل حل گردند تنزیل نقطه انجماد به عین درجه حرارت می‌باشد.

قانون راولت را به خاطر تعیین وزن مالیکولی غیر الکترولیت‌ها به کار می‌برند، که در این صورت بیشتر از همه از میتود کریوسکوپی استفاده می‌شود. چنانچه دیده شد تنزیل نقطه انجماد مساوی است به:

$$\Delta t_m = \text{k.m}$$

بعد از وضع نمودن قیمت غلظت مولل (m) داریم که:

$$\Delta t_m = \text{k}\frac{gx1000}{\text{M.a}}$$

و از این‌جا M مساوی می‌گردد به:

$$\text{M} = \text{k}\frac{gx1000}{\text{a}.\Delta t_m}$$

در رابطه فوق g کتله ماده منحله، M کتله مالیکولی ماده منحله و a کتله محلل است.

۱۱، ۵. فشار آسموتیک محلول‌ها Osmotic Pressure of Solutions

هرگاه دو محلول با غلظت‌های مختلف را با هم مخلوط نماییم در نتیجه عملیه دیفوژن (نفوذ) تساوی غلظت‌ها در تمامی حجم محلول صورت می‌گیرد. دیفوژن یک طرفه از طریق پرده نیمه قابل نفوذ یا ممبران به نام Osmos یاد می‌گردد.



شکل (۱۱-٤). عملیه انتقال مایع از جایی که غلظت آن زیاد است به جایی که غلظت آن کم است

هرگاه طبق شکل ذیل ظرف اول را که دارای محلول غلیظ است به داخل ظرف دوم که غلظت آن کمتر است قرار دهیم در قسمت تحتانی ظرف اول یک پرده نیمه قابل نفوذ طبیعی یا مصنوعی قرار دارد که اجازه عبور به مالیکول‌های محلل را می‌دهد، ولی ذرات ماده منحله از آن عبور کرده نمی‌تواند. از آنجایی که غلظت $C_1 > C_2$ است، بناً مالیکول‌های آب از ظرف دوم به ظرف اول به خاطر مساوی شدن غلظت محلول‌های دو طرف پرده نیمه قابل نفوذ حرکت می‌نمایند.

فشاری که جلوگیری از عملیه آسموس نماید به نام فشار آسموتیک یاد می‌گردد.

مطابق به قانون وانت هوف فشار آسموتیک محلول‌های رقیق غیر الکترولیت مستقیماً متناسب به غلظت و درجه حرارت مطلقه است.

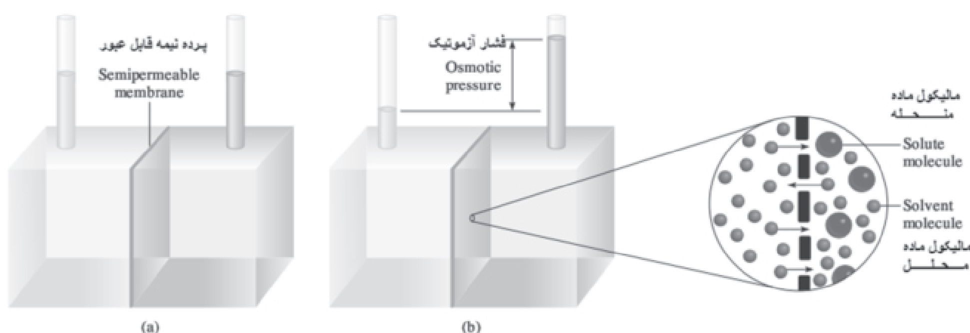
$$P.V = n.R.T$$

$$P_{os} = \frac{n}{V} R.T$$

$$n/V = C$$

$$P_{os} = C.R.T$$

در رابطه فوق P_{os} – فشار آسموتیک، C– غلظت مولر، T– درجه حرارت مطلقه، R – ثابت عمومی گازات، V– حجم محلول و n–تعداد مول‌های ماده منحله را نشان می‌دهد، پس قانون وانت هوف ذیلاً تعریف شده می‌تواند:



شکل (۱۱- ۵). عملیه اسموس و فشار اسموتیک

فشار آسموتیک عبارت از همان فشاری است که ماده حل شده در صورت تبدیل شدن به گاز به همان درجه حرارت حجم معادل به محلول را به خود گرفته وارد نمایید. از قانون وانت هوف به خاطر تعیین کتله مالیکولی ماده حل شده در محلول استفاده به عمل می‌آید، در صورتی که ماده حل شده متذکره به گاز تبدیل نگردیده و در یکی از محلل‌ها حل شده بتواند.

$$P=C.R.T \quad ; \quad C=\frac{m}{MV}$$

و یا $P=\frac{m.R.T}{MV}$

پس در نتیجه $M=\frac{m.R.T}{V.P}$

تمرینات

۱. چرا پروسه حل شدن و یا ساختن محلول باعث افزایش بی‌نظمی می‌گردد.

۲. موللتی و مولرتی محلول امونیا NH_3 را که 30.0g امونیا در 70.0g آب حل شده و دارای کثافت 0.982g/ml باشد محاسبه نمایید.

۳. چرا پایین آمدن فشار – بخار باعث بالا رفتن نقطه غلیان محلول می‌گردد، واضح سازید؟

۴. دلیل اینکه هرگاه یک بادرنگ را در بین آب نمک‌دار غلیظ بگذاریم چملک می‌شود، دلیلش چیست، توضیح دهید؟

۵. خواص کولیگاتیف محلول‌ها را تشریح نمایید.

فصل دوازدهم
محلول‌های الکترولیت‌ها

اهداف آموزشی

- تقسیمات مواد به الکترولیت‌ها و غیر الکترولیت‌ها
- تطبیق قوانین کوالیگاتیف محلول‌ها بالای الکترولیت‌ها
- ثابت انفکاک و درجه انفکاک
- طبقه‌بندی الکترولیت‌ها به قوی، ضعیف و متوسط
- تعریف تیزاب‌ها و قلوی‌ها به اساس نظریات ارهینوس، برونستد ولیویس

در فصل گذشته عده از قوانین را مطالعه نمودیم که بالای محلول‌های رقیق غیر الکترولیت تطابق می‌شود. صحت قوانین مذکور توسط تجارب و نتایج به دست آمده از این تجارب به اثبات رسیده است، اما با آنهم موادی وجود دارند که محلول‌های شان از قوانین متذکره انحراف نموده و بالای شان تطبیق نمی‌شوند. تیزاب‌ها، قلوی‌ها و نمک‌ها از جمله چنین مرکبات بوده و برای مرکبات مذکور نتایج به دست آمده از تجارب برای فشار آسموتیک، تنزیل نقطه انجماد و صعود نقطه غلیان همیشه بزرگتر از قیمت‌هایی است که به اثر محاسبه تیوریکی حاصل می‌گردد. طور مثال در اثر حل ساختن یک گرام سودیم کلوراید در ۱۰۰ گرام آب تنزیل نقطه انجماد دو برابر قیمت Δt_m است که به اساس قانون راول به دست می‌آید، همچنان فشار آسموتیک و صعود نقطه غلیان هم دو برابر قیمتی است که به اساس فورمول راول به دست می‌آید. به خاطر در نظر گرفتن این ملحوظ و استفاده از قوانین روال وانت هوف از یک ضریب اصلاحی که به نام ضریب وانت هوف یاد می‌گردد در قوانین مذکور استفاده می‌شود که در نتیجه روابط ریاضیکی ذیل به دست می‌آید:

برای فشار آسموتیک P=icRT

و برای تنزیل نسبتی فشار بخار $\frac{P^0-\mathrm{P}}{P^0} = \mathrm{i}N_2$

به همین ترتیب روابط برای تنزیل نقطه انجماد و صعود نقطه غلیان محلول‌های الکترولیت نیز شکل ذیل را به خود می‌گیرد.

Δt_m=ik.m

Δt_b=iE.m

ضریب اصلاحی i که به نام ضریب ایزوتونیک نیز یاد می‌گردد، نشان می‌دهد که چند مرتبه فشار آسموتیک P'_{os}، تنزیل نقطه انجماد $\Delta t'_m$، صعود نقطه غلیان $\Delta t'_b$ و تنزیل فشار بخار محلول $\Delta P'$ که به اساس تجربه به دست می‌آید نسبت به فشار آسموتیک، تنزیل نقطه انجماد، صعود نقطه غلیان و تنزیل فشار بخار محلول که به اساس تیوری با استفاده از قانون وانت هوف و راول حاصل می‌گردد بیشتر است، بناً داریم که:

$$i = \frac{P'}{P} = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta t'_b}{\Delta t_b} = \frac{\Delta t'_m}{\Delta t_m}$$

جدول (۱۲ – ۱) ضریب ایزوتونیک بعضی از الکترولیت‌ها

Salt	$\Delta t'_m$	Δt_m	$i = \frac{\Delta t'_m}{\Delta t_m}$
KCl	0.673	0.372	1.81
KNO_3	0.664	0.372	1.78
$MgCl_2$	0.159	0.186	2.79
$Ca(NO_3)_2$	0.461	0.186	2.48

ضریب ایزوتونیک برای هر محلول یا به اساس تنزیل نقطه انجماد و یا هم به اساس تنزیل فشار بخار محلول و غیره تعیین شده می‌تواند:

قیمت‌های به دست آمده i به اساس تجربه نشان می‌دهد که i برای الکترولیت‌های مختلف قیمت‌های مختلف داشته و قیمت‌های آن به اساس رقیق شدن زیاد گردیده و برای الکترولیت‌هایی که از ۲ آیون تشکیل گردیده اند به ۲ و الکترولیت‌هایی که به سه آیون تجزیه می‌گردد، قیمت i به ۳ تقرب می‌نماید. برای الکترولیت‌ها قیمت i همیشه بزرگتر از یک و برای غیر الکترولیت‌ها مساوی به یک است.

قیمت‌های دریافت شده برای محلول‌های ۰.۲ نارمل بعضی از نمک‌ها توسط وانت هوف که به اساس تنزیل نقطه انجماد معلوم گردیده است در جدول ذیل نشان داده شده است.

۱۲، ۱. تیوری انفکاک الکترولیتکی

تیوری انفکاک الکترولیتکی توسط عالمی به نام ارهینوس Arrhenius در سال ۱۸۸۷ طرح و ارائه گردید.

به اساس نظریه ارهینوس در نتیجه حل ساختن الکترولیت‌ها انفکاک آنها به ذرات چارج‌دار مثبت و منفی که به نام کتیون‌ها و انیون‌ها یاد می‌گردند صورت می‌گیرد. در این صورت بین آیون‌ها و مالیکول‌هایی که به

آیون‌ها پارچه نشده اند تعادل ترمودینامیکی برقرار می‌گردد. چارج آیون‌های تشکیل شده مطابقت به ولانس اتوم عنصر و یا بقیه تیزاب نموده و تعداد آیون‌های مثبت مساوی به آیون‌های منفی بوده، لذا محلول الکترولیت در مجموع از لحاظ چارج برقی خنثا می‌باشد. محلول‌های الکترولیت‌ها هادی برق می‌باشند. پروسه انفکاک برقی یک جریان رجعی بوده، بناً تعاملات آن با استفاده از دو تیر(⇄) که جهت یکی آن به طرف راست و از دیگرش به طرف چپ می‌باشد، نشان داده می‌شود.







نظریه ارهینوس راجع به انفکاک الکترولیت‌ها در آن زمانیکه هنوز ساختمان اتوم به صورت درست و همه جانبه توضیح و تشریح نگردیده بود یک امر مهم به شمار می‌رفت. ارهینوس بسیاری از خواص محلول‌ها را توضیح نمود، ولی یک موضوع را نادیده گرفت و آن عبارت از عمل متقابل بین محلل و ماده منحله بود که موضوع متذکره در تیوری معاصر به بررسی گرفته شده است.

به اساس نظریه معاصر محلول‌های الکترولیت انتقال آیون‌ها از کرستال به محلول در نتیجه عمل متقابل مالیکول‌های محلل با ماده منحله صورت گرفته که در نتیجه بین مالیکول‌های محلل و آیون‌های ماده منحله رابطه برقرار می‌گردد، به عباره دیگر سیستم هایدریت یا سلوات تشکیل می‌گردد. باید گفت که مالیکول‌ها به آسانی به آیون‌ها تفکیک می‌شوند که روابط بین آنها یا آیونی و یا هم کوالنت قطبی باشند. مالیکول‌های غیر قطبی و کمتر قطبی به آیون‌ها پارچه نمی‌شوند. طور مثال با قرارگرفتن HCl در بین آب عمل متقابل دایپول – دایپول بین آب و HCl صورت گرفته که در نتیجه آن عملیه هایدرتیشن صورت می‌گیرد، یعنی:







قوه جاذبه بین آیون‌های یک مرکب از فارمول کولمب حاصل می‌گردد که قرار ذیل ارائه می‌گردد:

$$F=\frac{e_1 . e_2}{\varepsilon . r^2}$$

در فورمول فوق e_1, e_2 چارج‌هایی که عمل متقابل انجام می‌دهند و در فاصله r از همدیگر قرار دارند، ε – ثابت عایقیت برقی میحط است. آب یک محلل است دارای ثابت عایقیت برقی بلند بوده که در حدود ε=80 است که برای الکول ۲۵، برای استیون ۲۱.۴ و برای بنزین ۲.۳ است. قیمت ε نشان می‌دهد که چند مرتبه قوه جاذبه بین آیون‌ها در محیط داده شده نسبت به خلا ضعیف می‌باشد.

انفکاک الکترولیت‌ها وابسته به غلظت الکترولیت، درجه حرارت و غیره می‌باشد.

مشخصه مقداری انفکاک الکترولیتیکی توسط درجه انفکاک الکترولیت (α) تعیین می‌گردد. درجه انفکاک الکترولیت عبارت از نسبت تعداد مالیکول‌های تفکیک شده و تعداد مجموعی مالیکول‌های حل شده در محلول است. درجه انفکاک وابسته به درجه حرارت، طبیعت محلل و ماده منحله و غلظت الکترولیت است.

در صورتیکه الکترولیت مکمل به آیون‌ها پارچه شود قیمت (α) مساوی بـه یـک و ۱۰۰ فیصـد اسـت. بـین ضریب ایزوتونیک i و درجه انفکاک الکترولیت (α) رابطه موجود است که ذیلاً به دست می‌آید.

فرض می‌نماییم که به تعداد N مالیکول الکترولیت در محلول حـل گردیـده و هـر مـالیکول بـه n آیـون پارچه می‌شود، در آن صورت تعداد مالیکول‌های پارچه شده مساوی می‌گردد به $N\alpha$ و تعداد آیـون‌هـای بـه دست آمده مساوی به $N\alpha.n$ می‌گردد. تعداد مالیکول‌های ناتفکیک شده مساوی می‌گردد بـه $N-N\alpha$ و یا $N(1-\alpha)$، تعداد مجموعی ذرات در اثنای حل شدن در محلول مساوی می‌گردد بـه $Nn+N(1-\alpha)$ که ضریب ایزوتانیک در این صورت مساوی می‌گردد به:

$$i=\frac{Nn\alpha+N(1-\alpha)}{N}\Rightarrow i=n\alpha+(1-\alpha)$$

$$i=n\alpha+1-\alpha\Rightarrow i-1=\alpha(n-1)\Rightarrow \alpha=\frac{i-1}{n-1}$$

الکترولیت‌های قوی را تقریباً تمام نمک‌ها، قلوی‌ها مانند: $LiOH, NaOH, KOH, CsOH, RbOH, Ba(OH)_2, Sr(OH)_2$ و همچنـان تیـزاب‌هـای مانند: $H_2SO_4, HNO_3, HCl, HBr, HI, HClO_4, HMnO_4,$ و غیره تشکیل می‌دهند. به همین ترتیب الکترولیـــت‌هـــای ضـــعیف را آب، تیـــزاب‌هـــای عضـــوی و همچنـــان تیـــزاب‌هـــای $(C_6H_5COOH, CH_3COOH), HCN, H_2S, H_2CO_3, HNO_2, H_2SiO_3,$ و غیره و همچنـان قلـــوی‌هـــای NH_4OH، قلـــوی‌هـــای غیـــر منحـــل و یـــک تعـــداد نمـــک‌هـــا از قبیـــل $Fe(CN)_3, Hg_2Cl_2, Pb(CH_3COO)_2$ و غیره تشکیل می‌دهند.

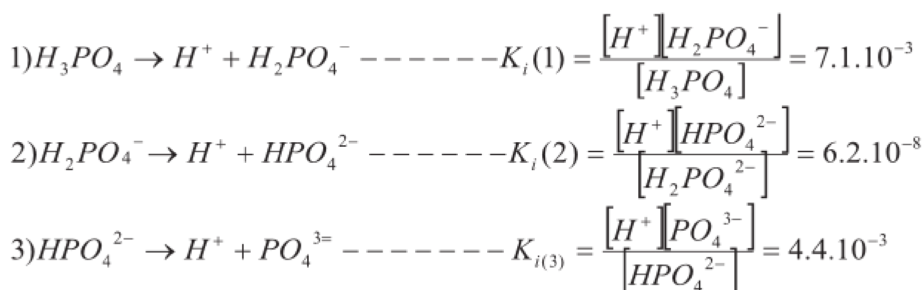
۱۲، ۲. خواص الکترولیت‌های ضعیف

الکترولیت‌های ضعیف کمتر به آیون‌ها تفکیک می‌گردند، بنـاً در محلـول تعـادل کیمیـاوی زمـانی ایجـاد می‌گردد که تعداد مالیکول‌هایی که به آیون پارچه می‌شوند مساوی به تعداد مالیکول‌های دوباره تشکیل شـده گردند. بناً این پروسه رجعی بوده و مطابقت به قانون عمل کتله می‌نماید. هرگـاه پروسـه انفکـاک الکترولیـت ضعیف بیناری AB را در نظر بگیریم در حالت تعادل داریـم کـه: $AB\rightarrow A^{+}+B^{-}$ بعـد از تطبیـق قـانون عمل کتله داریم که:

$$K_i=\frac{[A^{+}][B^{-}]}{[AB]}$$

K_i به نام ثابت آیونایزیشن و یا ثابت انفکاک الکترولیت یاد می‌گردد. K_i وابسته به غلظت نبـوده، ولـی وابسته به حرارت است.

تیزاب‌ها و قلوی‌های چندین اساسه به چند مرحله به آیون‌ها تفکیک می‌گردند.



$$1)H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^- ------K_i(1) = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.1.10^{-3}$$

$$2)H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{2-} ------K_i(2) = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^{2-}]} = 6.2.10^{-8}$$

$$3)HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3=} -------K_{i(3)} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.4.10^{-3}$$

و ثابت انفکاک عمومی مساوی می‌گردد به:



$$K_i = K_{i(1)}.K_{i(2)}.K_{i(3)}$$

درجه و ثابت انفکاک و غلظت الکترولیت با همدیگر در ارتباط اند که توسط رابطه ذیل ارائه گردیده و به نام قانون اوستوالد یاد می‌گردد:

$$CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$$

اگر فرض شود که غلظت ابتدایی تیزاب مساوی به C مول فی لیتر باشد در صورتی که درجه انفکاک الکترولیت مساوی به α باشد داریم که: $[H^+] = C\alpha$. از جانب دیگر تعداد انیون‌ها و کتیون‌ها مساوی بوده یعنی $[H^+] = [CH_3COO^-] = C\alpha$ چون در محلول تعداد مالیکول‌های نا تفکیک شده مساوی به $C - C\alpha$ یا $C(1-\alpha)$ می‌باشد، بناً با تطبیق قانون عمل کتله داریم که:

$$K_i = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{C\alpha.C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

برای الکترولیت‌های ضعیف $\alpha << 1$ بوده لذا از α در مخرج که به صفر تقرب می‌نماید صرف نظر شده و بنابر این داریم که $\alpha = \sqrt{\frac{K_i}{C}}$، که در نتیحه قانون استوالد را ذیلاً تعریف می‌نمایم:

درجه انفکاک الکترولیت ضعیف معکوساً متناسب به جذرالمربع غلظت آن است.

۱۲، ۳. الکترولیت‌های قوی:

الکترولیت‌های قوی در محلول‌های آبی به صورت مکمل به آیون‌ها پارچه می‌گردند، بنابر این تعداد آیون‌ها در آنها نسبت به محلول‌های الکترولیت‌های ضعیف که دارای عین غلظت می‌باشند، بیشتر است. در صورتیکه در محلول‌های الکترولیت‌های ضعیف غلظت آیون‌ها کمتر است، لذا فاصله بین آنها بیشتر بوده و از همین باعث عمل متقابل بین آیون‌ها کمتر صورت گرفته برعکس، در محلول‌های نه چندان رقیق الکترولیت‌های قوی تعداد آیون‌ها به مراتب بیشتر بوده و فاصله بین شان چندان زیاد نیست.

جدول (۱۲ – ۲). درجه انفکاک عده از الکترولیت‌ها

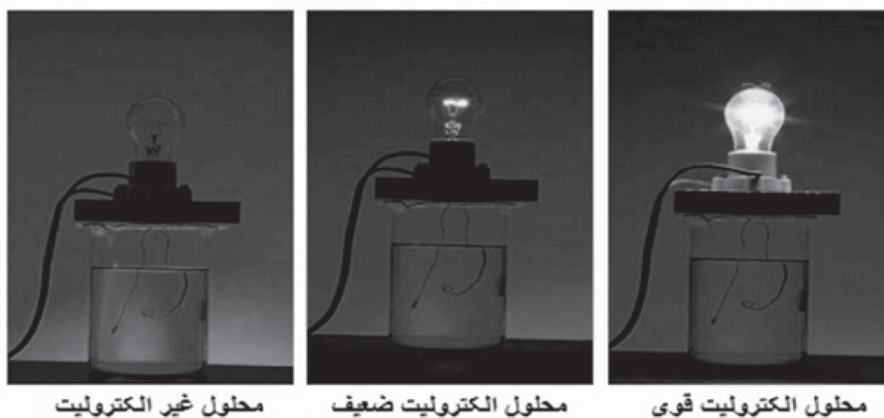
درجه انفکاک به فیصد (% (∝))	غلظـت پتاسـیم کلورایـد ((KCl) بـه حساب نارمل
۷۵.۶	۲
۸۶.۲	۱
۹۴.۲	۰.۱
۷۱.۲	۰.۰۱

طور مثال فاصله وسطی بین آیون‌ها در محلول مشبوع سودیم کلوراید $(NaCl)$ تقریباً دو برابر فاصله بین آیون‌ها در کرستال می‌باشند، در این صورت قوه‌های جاذبه و دافعه بین آیـون‌هـا نیـز بـزرگ بـوده و در ایـن محلول‌ها آیون‌های آزاد نبوده، بلکه تحت تأثیر جاذبه و قوه‌های دافعه همدیگر قرار می‌گیرند. بنـابر ایـن هـر آیون توسط یک اتموسفیر آیونی کروی چارج‌های مخالف محاصره می‌باشند. طوری که از ارقام زیر به دسـت می‌آید درجه انفکاک α به اثر ازدیاد غلظت کم می‌گردد.

باید گفت که کاهش درجه انفکاک به خاطر به وجود آمدن مالیکول‌ها نه؛ بلکـه وابسـته بـه ازدیـاد عمـل اصطهکاکی اتموسفیر آیونی می‌باشد. درجه انفکاک الکترولیت که به اساس هدایت برقی محاسبه می‌گردد بـه نام درجه انفکاک مجازی یاد می‌گردد.

جهت مشخص نمودن حالت آیون در محلول‌ها از کمیت فعالیت یا اکتیوتی استفاده می‌شود که به a نشان داده می‌شود: $a = f.c$

در رابطه داده شده c – غلظت، a – فعالیت و f – به نام ضریب فعالیت یـاد مـی‌گـردد. ضـریب فعالیـت آیون‌های مختلف، مختلف می‌باشد.



شکل (۱۲–۱). الکترولیت‌های قوی، الکترولیت‌های ضعیف و غیر الکترولیت‌ها.

در محلول‌های غلیظ ضریب فعالیت معمولاً خوردتر از یک بوده و در نتیجه رقیق ساختن قیمت f به یک تقرب می‌نماید ($f \to 1$). قیمت‌های f کوچکتر از یک دلالت به عمل متقابل بین آیون‌ها نموده که منتج به پیوست شدن آنها می‌گردد، در مقابل قیمت‌های f که نزدیک به یک می‌باشد دلالت بر عمل متقابل ضعیف بین آیون‌ها می‌نماید.

به صورت تقریبی می‌توان گفت که ضریب فعالیت آیون داده شده وابسته به چارج و قوه آیونی محلول است.

۱۲، ٤. خواص تیزاب‌ها، قلوی‌ها و نمک‌ها – از نقطه نظر تیوری انفکاک الکترولیتیکی

تیزاب از نقطه نظر تیوری انفکاک الکترولیتیکی الکترولیتی را می‌نامند که در محلول آبی تولید آیون هایدروجن (H^{+}) که در اصل شکل هایدریتی آن (H_3O^{+}) یعنی هایدروکسونیوم را نماید. تمام خواص تیزاب از قبیل تشکیل نمک‌ها، در تعامل با نمک‌ها و یا هم تعامل با فلزات، مزه ترش و تغییر رنگ اندیکاتورها توسط آیون‌های (H^{+}) مشخص می‌گردد. به همین ترتیب قلوی‌ها موادی اند که در محلول آبی تولید گروپ هایدروکسیل (OH^{-}) را نماید. همچنان موادی وجود دارند که با در نظرداشت شرایط در محلول آبی یا (H^{+}) و یا هم (OH^{-}) را آزاد می‌نمایند که چنین مواد به نام امفوتیر یاد می‌گردند. تعامل خنثاسازی تیزاب توسط قلوی باعث تشکیل نمک می‌گردد.



$HA + BOH \to BA + H_2O$

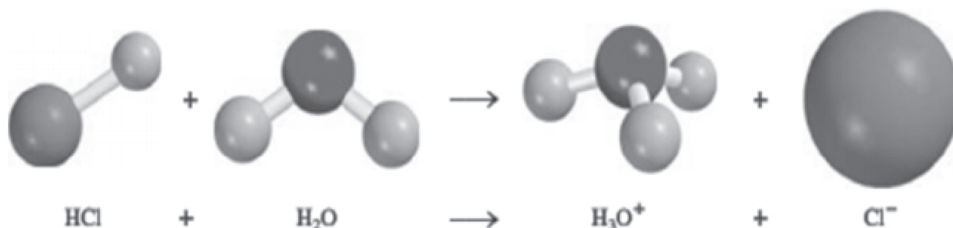


$HCl \to H^{+} + Cl^{-}$



$NaOH \to Na^{+} + OH^{-}$

تعریفات ارهینوس با وجود آنکه تعریفات علمی اولی ارائه شده بود، ولی دارای محدودیت‌های نیز می‌باشد. از جمله اینکه تعریف‌ها صرف با یک محلل، یعنی آب وابسته بوده در حالیکه ده‌ها تعامل دیگر وجود دارند که در محلول‌های غیر آبی اجرا گردیده و در ضمن موادی هستند که در محلول‌های آبی گروپ (OH^{-}) را آزاد ننموده، ولی خاصیت قلوی را از خود نشان می‌دهند.

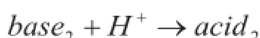


شکل (۱۲ – ۳). انفکاک HCl در محلول آبی

۱۲، ۵. نظـریه برونستید - لوری

مطابق به این نظریه، تیزاب مرکبی است که آزاد کننده یا دونار پروتون بوده و در مقابل قلوی ماده ایست که گیرنده یا اکسپتور پروتون باشد. تعامل خنثاسازی در این سیستم نظریات عبارت از انتقال پروتون از تیزاب به قلوی است که باعث تشکیل نمک می‌گردد. زمانیکه تیزاب پروتون را آزاد می‌کند به قلوی تبدیل می‌گردد، در حالیکه در تعامل معکوس ماده تشکیل شده پروتون را به خود جذب می‌نماید بـه همـین ترتیـب قلـوی بـا نصب پروتون به تیزاب تبدیل می‌گردد.


$$acid_1 \rightarrow H^+ + base_1$$


$$base_2 + H^+ \rightarrow acid_2$$

- - - - - - - - - - - - - - - -


$$acid_1 + base_2 \rightarrow base_1 + acid_2$$

تیزاب و قلوی که در تعامل فوق سهم می‌گیرند به نام تیزاب و قلوی کانجوگیت *Conjogat* یـا متقابـل یاد می‌گردد، این بدان معنا است که تیزاب با آزاد ساختن H^+ به قلوی متقابل تبدیل گردیده و قلوی با نصـب پروتون به تیزاب متقابل تبدیل می‌شود. طور مثال در تعاملات ذیل:


1.acid(1)⟶ base(2) ⟶ acid(2)⟶ base(1)


2.H_3O^+ OH^- ⟶ H_2O + H_2O


3.HCl + H_2O ⟶ H_3O^++ Cl^-


4.NH_3 + H_2O ⟶ NH_4^++OH^-


5. H_2O+ CO_3^{2-} ⟶HCO_3^- + OH^-

طوری که دیده می‌شود در تعاملات ۲ آب به حیث تیزاب و در تعامل ۳ آب به حیث قلوی عمل می‌نماید. به اساس نظریه برونستید آب و بسیاری از مرکبات دیگر که قابلیت نصب و دادن پروتـون را دارنـد و بـه نـام مرکبات امفوتیر یاد می‌گردند. امونیا NH_3 هم در موجودیت قلوی قوی خاصیت تیزاب و در موجودیت تیزاب قوی مثال HCl خاصیت بیزی را نشان می‌دهد.

موادی که به آسانی می‌توانند پروتون را به خود جذب نمایند، به نام پروتوفیل یـاد گردیـده و قلـوی‌هـا را تشکیل می‌دهند (امونیا، امین‌ها و غیره). موادی که به آسانی پروتون آزاد نمایند به نام پروتوجن‌ها یاد گردیده و تیزاب‌ها را تشکیل می‌دهند، مانند (H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH)

موادی که نه پروتون می‌دهند و نه هم می‌گیرند به نام اپروتونیک یاد می‌گردند، مثال بنزین و بسـیاری از هایدروکاربن‌ها، این نوع مواد نه خاصیت تیزابی و نه هم خاصیت قلوی را دارا می‌باشند.

۱۲، ٦. نظریه لیوس (*Lewis*) یا نظریه الکترونی:

به اساس این نظریه تیزاب همان مرکبی است که جوره الکترونی را جذب نماید و بیز هم به مرکبی گفتـه می‌شود که دهنده جوره الکترونی آزاد باشند. به عباره دیگر تیزاب‌ها همیشه اکسـپتور جـوره الکترونـی و بیـز دونار جوره الکترونی است. بنابر این در نتیجه عمل متقابل تیزاب لیوس با بیز لیوس رابطـه دونـار –اکسـپیتور

تشکیل می‌گردد.

۱۲، ۷. تیزاب‌ها و قلوی‌های نرم و سخت

در سال ۱۹۳۶ عالمی به نام $Pyrson$ تیزاب‌ها و قلوی‌های لیوس را به سخت و نرم و بین‌البینی تقسیم نمود. تیزاب‌های سخت را تیزاب‌هایی تشکیل می‌دهند که دارای جسامت خورد بوده و دارای چارج مثبت بزرگ باشند، مثلاً $H^+, Be^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Si^{4+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, P_4^{4+}$ و غیره. اینها دارای منفیت برقی بلند بوده و خوب‌ترین گیرنده جوره الکترونی آزاد اند. تیزاب‌های نرم دارای چارج مثبت خورد بوده و منفیت برقی شان کم می‌باشد، پولرایزیشن آنها بلند است. مثال $Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+, Pt^{2+}$ و غیره.

مثال از تیزاب‌های بین‌البینی را $Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ru^{2+}, Os^{2+}$ و غیره تشکیل می‌دهند به همین ترتیب قلوی‌های سخت دارای منفیت برقی بلند بوده به مشکل پولاریزشن و اکسیدشن گردیده مثال: OH^-, Cl^-, F^-، آب و امونیا. قلوی‌های نرم به آسانی پولاریزیشن گردیده، دارای منفیت برقی پایین بوده و به آسانی ارجاع می‌گردند، مثال: $H^-, I^-, S^{2-}, CO, R_2S$ و غیره. با در نظرداشت مطالب فوق می‌توان گفت که تیزاب‌های سخت با قلوی‌های سخت و تیزاب‌های نرم با قلوی‌های نرم ترکیب می‌نمایند.

۱۲، ۸. انفکاک الکترولیتیکی مالیکول آب

آب یک الکترولیت ضعیف امفوتیر بوده که انفکاک آن طبق معادله ذیل صورت می‌گیرد:



$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$



$$2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$$

ثابت انفکاک آب دارای قیمت ذیل است:

$$K_i = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1.86.10^{-16}$$

از آنجایی که درجه آیونایزیشن آب خیلی کم است، بنابر این غلظت آب را می‌توان ثابت فرض نمود، که با در نظرداشت آن یک لیترآب دارای $55.55 mol / lit = 1000 / 18.02$ آب است. بناً:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}[H_2O] = 1.86.10^{-16}.55.55 = 10^{-14}$$

این رابطه نشان می‌دهد که برای آب و محلول‌های آبی حاصل ضرب $[H^+][OH^-]$ به درجه حرارت داده شده ثابت است که این ثابت به نام حاصل ضرب غلظت آیونی آب یاد می‌گردد و به K_w نشان داده می‌شود.

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} - - - - - (25^0 C)$$

انفکاک آب یک پروسه اندوترمیکی بوده، لذا با در نظرداشت پرنسیپ لیشیتیلیر در اثر بلند رفتن درجه حرارت انفکاک آن بیشتر صورت گرفته و قیمت K_w بلند می‌گردد. به ۲۵ درجه سانتی گرید غلظت آیون‌های $[H^+][OH^-]$ مساوی به $10^{-7} mol / lit$ بوده یعنی $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$. با دانستن یکی

از قیمت‌های $[H^+][OH^-]$ قیمت دومی پیدا شده می‌تواند.

در صورتیکه $\left[H^+\right]>10^{-7}$ باشد میحط تیزابی است، اگر $\left[H^+\right]<10^{-7}$ باشد میحط بیزی است و اگـر $\left[H^+\right]=10^{-7}$ باشد میحط خنثا است.

باید گفت که جهت مشخص نمودن میحط از غلظت آیون‌ها $\left[H^+\right]$ نه بلکه از قیمت pH و یـا pOH استفاده به عمل می‌آید. pH در حقیقت لوگارتم منفی غلظت آیون‌های $\left[H^+\right]$ است یعنی:

$$-\log\left[H^+\right]= pH$$

$$-\log\left[OH^-\right]= pOH$$

که در محلول‌های آبی $pH + pOH = 14$ است.

قیمت pH یک کمیت بسیار مهم برای جریان تعاملات کیمیاوی و بسیاری از پروسـه‌هـای فزیولـوژیکی می‌باشد. برای تعیین محیط تعامل از مرکباتی به نام اندیکاتورها استفاده می‌نمایند. بـا تغییـر محـیط مرکبـات مذکور تغییر رنگ می‌دهند که به طور مثال فینول فتالین، لتمس، میتایل اورنج و غیره را می‌توان نام برد.

تغییر رنگ اندیکاتورها به تدریج صورت می‌گیرد، چنانجه لـتمس در pH کـوچکتر از ۵ یعنـی در مـیحط تیزابی دارای رنگ سرخ بوده، ولی به pH بزرگتر از ۵ رنگ اندیکاتور به تدریج تغییر نموده تا اینکه بـه pH مساوی به ۸ رنگ آبی را به خود می‌گیرد. اندیکاتور میتایل اورنـج در محـیط تیزابـی $pH = 3$ دارای رنـگ سرخ بوده و در محیط قلوی رنگ زرد را به خود می‌گیرد. فینول فتالین در محیط قلـوی دارای رنـگ ارغـوانی بوده در حالیکه در محیط تیزابی و خنثا بی‌رنگ است. همچنان جهت تعیین pH از دستگاهی به نـام pH متـر

وسیله بنام PH meter , این وسیله برای اندازه گیری PH محیط های تیزابی و قلوی بیشتر در لابراتوار ها مورد استفاده قرار میگیرد.



شکل (۱۲ – ۳). وسیله اندازه‌گیری pH متر

۱۲، ۹. خنثی سازی (Neutralizations)

تعامل یک تیزاب با قلوی را که باعث تشکیل نمک و آب می‌گردد به نام خنثاسازی یاد می‌گردد. در عمل خنثا شدن توسط مقدار معادل ستیشیومتری صورت می‌گیرد. در صورتیکه تیزاب و قلوی الکترولیت‌های دارای عین قوه باشد. در یک تعامل خنثاسازی زمانیکه یکی از مواد داده شده الکترولیت ضعیف باشد و یکی از مـواد

به دست آمده کمتر به آیون‌ها پارچه شود معمولاً تا آخر انجام نمی‌شود. در این صورت محصول تعامل، یعنی نمک با تیزاب در حالت تعادل قرار می‌گیرند. در تعاملات خنثاسازی هرگاه تناسب تیزاب و قلوی مختلف باشد، اشکال مختلف نمک‌ها به دست می‌آیند که به شکل سمبولیک تشکیل نمک‌ها مطابق به شیمای ذیل صورت می‌گیرد:



$$m(acid) + n(base) \rightarrow Salt + H_2O$$

در صورتیکه m و n مقادیر مربوطه معادل تیزاب و قلوی بوده و در نظرداشت تناسب m و n داریم که:

۱- در صورتیکه $m = n$ باشد نمک‌های خنثا به دست می‌آیند:



$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

۲- در صورتیکه $m > n$ باشد نمک‌های تیزابی حاصل می‌شوند:



$$H_2SO_4 + NaOH \rightarrow NaH\ SO_4 + H_2O$$

۳- در صورتیکه $m < n$ باشد نمک‌های قلوی حاصل می‌شود:

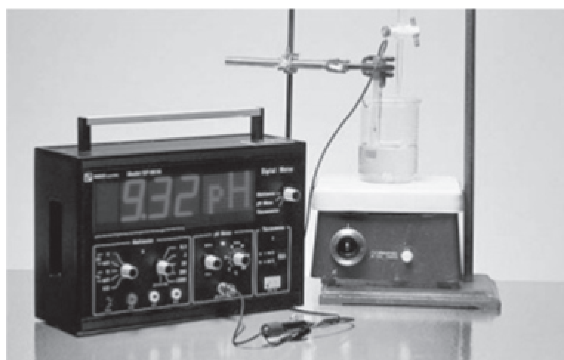


$$H_2SO_4 + 2Mg(OH)_2 \rightarrow (MgOH)_2SO_4 + 2H_2O$$

علاوه کردن یک حجم معین تیزاب بالای یک حجم معین قلوی که دارای غلظت مشخص باشد تا رسیدن به نقطه معادل *Equalent* به به نام تتریشن یاد می‌گردد. نقطه معادل یا *Equalent* توسط تغییر رنگ اندیکاتور مشخص می‌گردد طور مثال: اگر فرض نماییم که حجم V_1 محلول تیزاب با غلظت N_1 به خاطر تتریشن حجم V_2 قلوی به مصرف برسد غلظت N_2 محلول قلوی از رابطه ذیل به دست آمده می‌تواند:

$$V_1.N_1 = V_2.N_2 ..... \Rightarrow N_2 = \frac{V_1.N_1}{V_2}$$

به خاطر تتریشن از محلول‌های با غلظت معلوم که طبق معمول به نام محلول‌های ستندرد یاد می‌شود، استفاده به عمل می‌آید. علاوه بر این، دستگاه‌های اتومات وجود دارند که غرض تعیین نقطه معادل از آن کار گرفته می‌شود.

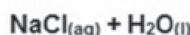


PH meter جهت مشاهده تتریشن تیزاب و قلوی بکار برده شده است .



$NaOH_{(aq)} + HCl_{(aq)}$





$NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

شکل (۱۲-۵). pH متر که غرض تعیین نقطه معادل در تتریشن استفاده می‌شود

۱۲، ۱۰. محاسبه pH و pOH تیزاب‌ها و قلوی‌ها

۱- **محاسبه pH و pOH تیزاب‌ها و قلوی‌های قوی:** چون الکترولیت‌های قوی و منحل تیزاب‌ها و قلوی به صورت مکمل به آیون‌ها تفکیک می‌شوند، لذا بالای آنها قانون عمل کتله تطبیق شده نمی‌تواند. طور مثال pH و pOH محلول‌های 0.1N(HCl) و $0.01N$ سودیم هایدروکساید را محاسبه می‌نماییم:



چون HCl و NaOH هردو الکترولیت‌های قوی اند، بناً صد فیصد به آیون‌ها پارچه شده در آن صورت خواهیم داشت که: $[H^+]$=0.1 mol/l و از اینکه pH= $-\log[H^+]$ است می‌توانیم بنویسیم که:

$$[H^+]=0.1; -\log[H^+]=-\log 10^{-1}$$

$$pH=1$$

$$pH+pOH=14 \Rightarrow pOH=14-1=13$$



$$0.01 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 0.01$$

$$[OH^-]=0.01 \Rightarrow -\log[OH^-]=-\log 0.01$$

$$pOH=2 \Rightarrow pH+pOH=14 \Rightarrow pH=14-12=12$$

۲- **محاسبه pH تیزاب‌ها و بیزهای ضعیف:** برای این منظور انفکاک تیزاب ضعیف CH_3COOH را که غلظت آن معلوم است در نظر می‌گیریم، چون تیزاب ضعیف است قسماً به آیون‌ها پارچه می‌شود و قسمت اعظم آن به شکل مالیکول باقی می‌ماند.



اگر فرض شود که غلظت ابتدایی CH_3COOH مساوی به $C mol/lit$ و درجه انفکاک آن α باشد بنابر این داریم که:



$$C-C\alpha \ldots\ldots\ldots C\alpha \ldots\ldots\ldots C\alpha$$



$$k_a=\frac{[CH3COO^-][H^+]}{[CH3COOH]}$$

ازجانب دیگر داریم که: $[H^+]$=cα بنابرین:

$$\alpha=\sqrt{\frac{K_a}{C_a}} \quad ; \quad [H^+]=c\sqrt{\frac{K_a}{C_a}} \; ; \; [H^+]=\sqrt{\frac{C^2K_a}{C}}=\sqrt{cK_a}=(CK_a)^{\frac{1}{2}}$$

$$-\log[H]^+= -\log(CK_a)^{\frac{1}{2}}$$

$$pH= -\frac{1}{2}(\log C+ \log K_a)$$
$$pH= -\frac{1}{2}\log C- \frac{1}{2}\log K_a$$

هرگاه $pK_a = -\log K_a$ وضع گردد، می‌توانیم بنویسیم که:

$$pH=\frac{1}{2}pK_a- \frac{1}{2}\log C$$

از رابطه اخیر قیمت pH تیزاب‌های ضعیف محاسبه شده می‌تواند، در صورتیکه c غلظت تیزاب ضعیف و K_a ثابت انفکاک تیزاب مذکور باشد.

و اما در صورت قلوی ضعیف:



$$c\ \ -c\alpha \ldots\ c\alpha \ldots\ c\alpha$$

$$[OH]= c\alpha =c\sqrt{\frac{K_b}{c}}=\sqrt{\frac{c^2K_b}{c}}=\sqrt{cK_b}=(cK_b)^{\frac{1}{2}}$$

$$-\log[OH]=-\log(cK_b)^{\frac{1}{2}}$$

$$pOH= -\frac{1}{2}\log c\ -\frac{1}{2}\log K_b$$

هرگاه $pK_b = -\log K_b$ باشد در آن صورت داریم که:

$$pOH=\frac{1}{2}pK_b+\frac{1}{2}\log c$$

از رابطه اخیر قیمت pH قلوی‌های ضعیف محاسبه شده می‌تواند، در صورتیکه c غلظت قلوی ضعیف و K_b ثابت تفکیک قلوی مذکور باشد.

۱۲، ۱۱. هایدرولیز Hydrolyse

تعامل تعویضی آب با یک ماده که همراه با تغییر pH انجام شود به نام هایدرولیز یاد می‌گردد.

هایدرولیز یک عملیه مغلق است که در نتیجه آن گروپی که منفیت برقی بیشتر دارد با H^+ و جز دیگر مرکب که دارای منفیت برقی کمتر است با OH^- پیوست می‌گردد. تعامل مواد با آب به چند مرحله صورت می‌گیرد. شرایط و طبیعت مواد تعامل کننده بالای عملیه هایدرولیز تأثیر بسزا دارد. مواد مختلف هایدرولیز می‌شوند، طور مثال نمک‌ها، هلوجن انهایدرایدها، کاربایدها، کاربوهایدریت‌ها، شحمیات، پروتین‌ها و غیره. تخریب صخره‌ها در کوه‌ها به اثر هایدرولیز صورت گرفته، به عباره دیگر سلیکات‌ها هایدرولیز می‌شوند. در ارگانیزم زنده هایدرولیز پروتین‌ها، پولی سکرایدها و دیگر مواد عضوی صورت می‌گیرد. در مبحث فعلی هایدرولیز نمک‌ها را در نظر می‌گیریم.

هایدرولیز نمک‌ها زمانی صورت می‌گیرد که از آیون‌های نمک و آب ولو یک الکترولیت ضعیف هم باشد تشکیل شود.

تشکیل چنین ماده همراه با جذب یکی از آیون‌های آب صورت می‌گیرد که این خود باعث تغییر pH محیط می‌گردد.

نمک‌های در معرض هایدرولیز قرار می‌گیرند که در ترکیب شان آیون‌های تیزاب ضعیف و یا قلوی ضعیف موجود باشد. نمک‌هایی که از تیزاب قوی و قلوی قوی تشکیل گردیده اند، هایدرولیز نمی‌شوند، زیرا آیون‌های

چنین نمک‌ها با آیون‌های موادی را تشکیل نمی‌دهند که غیر منحل بوده و یا به آیون‌ها تفکیک نشوند.

با در نظرداشت نوعیت نمک‌ها سه نوع هایدرولیز نمک‌ها را از همدیگر فرق می‌نمایند:

۱- هایدرولیز نمک‌هایی که از قلوی ضعیف و تیزاب‌های قوی تشکیل گردیده اند. مثال: $CuCl_2, NH_4Cl, Al_2(SO_4)_3, SnCl_2$ و غیره. هایدرولیز چنین نمک‌ها به اساس کتیون صورت می‌گیرد.





۲- در صورتی که کتیون دارای چارچ بزرگتر از یک باشد در نتیجه هایدرولیز قلوی ضعیف نه؛ بلکه نمک قلوی تشکیل می‌گردد و هایدرولیز به شکل مرحله‌یی صورت می‌گیرد.






۱۲، ۱۱، ۱. هایدرولیز نمک‌هایی که از تیزاب ضعیف و قلوی قوی تشکیل گردیده اند

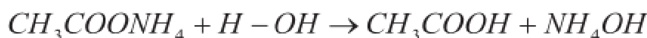
مثال: $CH_3COONa, Na_2CO_3, KCN, Na_2SO_3, KNO_2$ و غیره $pH > 7$





۱۲، ۱۱، ۲. هایدرولیز نمک‌های تیزاب ضعیف و قلوی ضعیف

این نوع نمک‌ها نسبت به نمک‌های دیگر به آسانی هایدرولیز می‌گردند، زیرا همزمان آیون‌های H^+ و OH^- مرتبط می‌گردند.




در تعامل فوق هم تیزاب ضعیف و هم قلوی ضعیف تشکیل می‌گردد.




طوری که دیده می‌شود، در تعامل فوق تیزاب ضعیف و نمک قلوی تشکیل می‌گردد. همچنان در بعضی موارد می‌تواند قلوی ضعیف و نمک تیزابی تشکیل گردد، طور مثال در تعاملات ذیل:



$$(NH_4)_2S + H-OH \rightarrow NH_4OH + NH_4HSO_4$$



$$2NH_4^{\ +} + S^{2-} + H-OH \rightarrow NH_4OH + NH_4^{\ +} + HS^-$$

خاطر نشان می‌گردد که در صورت هایدرولیز نمک‌هایی که از تیزاب ضعیف و قلوی ضعیف تشکیل شده باشند pH محیط نزدیک به ۷ می‌باشد و آن هم در صورتی که قوه تیزاب و قلوی ضعیف تشکیل شده یک برابر و یا مساوی باشد.

هایدرولیز نمک‌ها در بسیاری موارد یک پروسه رجعی بوده، ولی در عده از مواردی که نمک از تیزاب و قلوی فوق‌العاده ضعیف تشکیل شده باشد، هایدرولیز غیر رجعی می‌باشد، طور مثال: هایدرولیز مکمل سلفایدها و کاربونیت‌های کتیون‌های سه ولانسه Al^{3+}, Cr^{3+} و آهن سه ولانسه صورت می‌گیرد.



$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow \downarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$



$$Al_2(CO_3)_3 + 6H_2O \rightarrow \downarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2O + 3CO_2 \uparrow$$

بنابر همین دلیل است که سلفایدهای عناصر متذکره به طریقه خشک به دست آمده می‌توانند. به همین ترتیب هایدرولیز بسیاری از مرکبات غیر فلزی غیر رجعی می‌باشد:



$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

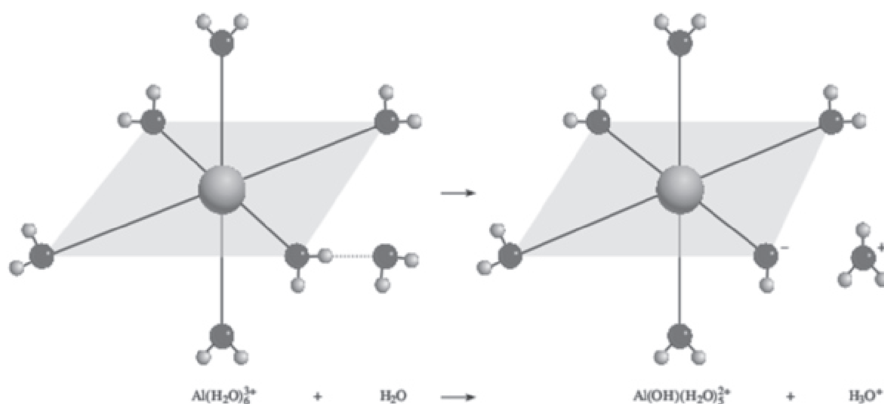


$$SO_2Cl_2 + 2HOH \rightarrow 2HCl + H_2SO_4$$

هایدرولیز کاربونیت‌های عناصر دو ولانسه بسیار مغلق است. چنانچه اگر دو محلول که یکی آن حاوی آیون کاربونیت و دومی حاوی کتیون دو ولانسه باشد مخلوط شوند در نتیجه هایدرولیز نمک قلوی تشکیل می‌گردد:



$$2BeSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow \downarrow Be_2(OH)_2CO_3 + 2Na_2SO_4 + CO_2$$



شکل (۱۲ – ٦). هایدرولیز نمک المونیمی

۱۲، ۱۲. ثابت هایدرولیز و درجه هایدرولیز

از لحاظ مقداری جریان هایدرولیز توسط ثابت هایدرولیز و درجه هایدرولیز مشخص شده می‌توانـد. درجـه هایدرولیز که به (β) نشان داده می‌شود، عبارت از نسبت تعداد مالیکول‌های هایدرولیز شده و تعداد مجموعی مالیکول‌های حل شده در محلول است. درجه هایدرولیز وابسته به طبیعت ماده حـل شـده، غلظـت محلـول و درجه حرارت است.

برای دریافت درجه هایدرولیز و ارتباط آن با غلظت نمک و ثابت هایدرولیز، هایـدرولیزانیون اسـیتات را در نظر می‌گیریم:



$$CH_3COO^- + H-OH \rightarrow CH_3COOH + OH^-$$

$$K = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$$

$$\Rightarrow [H_2O] = const$$

یعنی اگر غلظت H_2O ثابت فرض شود در آن صورت خواهیم داشت که:

$$K[H_2O] = K_h$$

و یا از این‌جا داریم که:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

ثابت هایدرولیزوابستگی به ثابت انفکاک اسید و قلوی ضعیف و همچنان حاصل ضرب غلظـت آیـونی آب دارد. طور مثال برای نمکی که از تیزاب ضعیف و قلوی قوی تشکیل گردیده است:



$$CH_3COONa + H-OH \rightarrow CH_3COOH + OH^-$$



$$CH_3COO^- + H-OH \rightarrow CH_3COOH + OH^-$$

$$K = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$$

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

هرگاه صورت و مخرج رابطه اخیر را به $[H^+][OH^-]$ یعنی حاصل ضرب غلظت آیونی آب ضرب نماییم داریم که:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-][OH^-][H^+]}{[CH_3COO^-][OH^-][H^+]}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

رابطه اخیر نشان می‌دهد که در صورتی که نمک از اسید ضعیف و قلوی قوی تشکیل شده باشد، ثابت هایدرولیز آن از نسبت حاصل ضرب غلظت آیونی آب K_w و ثابت انفکاک اسید ضعیف K_a به دست می‌آید و برعکس اگر نمک از قلوی ضعیف و تیزاب قوی حاصل شده باشد ثابت هایدرولیز آن از نسبت حاصل ضرب غلظت آیونی آب K_w و ثابت انفکاک قلوی ضعیف K_a به دست می‌آید.

در صورتی که نمک از تیزاب ضعیف و بیز ضعیف تشکیل شده باشد در آن صورت داریم که:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

به هر اندازه‌ای که قیم K_h بزرگ باشد به همان اندازه هایدرولیز بیشتر صورت می‌گیرد. ثابت هایدرولیز با درجه هایدرولیز در ارتباط ذیل قرار دارد:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_h}{C_{salt}}}$$

به خاطر جلوگیری از هایدرولیز نمک لازم است تا درجه حرارت آن پایین و غلظت آن زیاد باشد. همچنان با علاوه نمودن قلوی و تیزاب می‌توان از هایدرولیز جلوگیری نمود، طور مثال اگر محلول حاوی نمک تیزاب ضعیف وقلوی قوی باشد به این محلول باید قلوی علاوه گردد و برعکس. طور مثال اگر خواسته باشیم که $SnCl_2$ هایدرولیز نگردد باید به آن تیزاب علاوه گردد:



$$SnCl_2 + H - OH \rightarrow SnOHCl + HCl$$

۱۲، ۱۳. حاصل ضرب انحلالیت Solubility Product

زمانیکه یک ماده جامد را در آب حل نماییم پروسه حل شدن آن ماده در آب تا زمانی ادامه می‌یابد که محلول مشبوع حاصل شود، به عباره دیگر زمانیکه بین ماده حل شونده و مالیکول‌های همین ماده در محلول تعادل برقرار گردد.

طور مثال اگر الکترولیت (نمک) در محلول حل گردد در آن صورت در محلول مالیکول‌های آن ماده نه؛ بلکه آیون‌هایش واقع می‌شوند. پس گفته می‌توانیم که بین ماده جامد و آیون‌های همین ماده تعادل بر قرار می‌گردد. حال اگر فرض نماییم که اگر محلول مشبوع $CaSO_4$ را داشته باشیم در محلول مذکور تعادل ذیل بر قرار می‌شود.



$$CaSO_4 \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

ثابت تعادل برای تعامل فوق از رابطه ذیل حاصل می گردد:

$$K = \frac{[Ca^{2+}][SO_4{}^{2-}]}{[CaSO_4]}$$

چنانچه می‌دانیم مقدار کلسیم سلفیت در محلول زیاد بوده و بناً قیمت آن ثابت باقی مانده و در آن صورت خواهیم داشت که:

$$[Ca^{2+}][SO_4{}^{2-}] = K'$$

از رابطه فوق نتیجه می‌شود که در محلول مشبوع الکترولیت حاصل ضرب غلظت آیون‌های آن به درجه حرارت داده شده یک کمیت ثابت بوده و به نام حاصل ضرب انحلالیت یاد می‌گردد. کمیت مذکور به حرف SP نشان داده می‌شود، یعنی:

$$[Ca^{2+}][SO_4{}^{2-}] = \text{SP}$$

حاصل ضرب انحلالیت قابلیت حل شدن الکترولیت را مشخص ساخته و دریافت قیمت عددی آن کار مشکل نیست در صورتی که انحلالیت آن معلوم باشد.



شکل (۱۲-۷). از $BaSO_4$ به خاطر تصویر برداری روده بزرگ استفاده شده است

مثال: انحلالیت $CaSO_4$ به ۲۰ درجه سانتی گرید مساوی به $1.5.10^{-2} mol/lit$ است، حاصل ضرب انحلالیت نمک مذکور چند است؟

حل:

$$sp = [Ca^{2+}][SO_4{}^{2-}]$$

$$sp = (1.5.10^{-2})^2 = 2.25.10^{-4}$$

در صورت نمک PbI_2 داریم که $sp_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2$. دانستن SP اجازه می‌دهد تا بدانیم که رسوب تشکیل و یا حل گردد.

مثال: SP مرکب Ag_2CrO_4 را معلوم نمایید در صورتی که ۱۰۰ ملی لیتر محلول مشبوع آن حاوی

۰.۰۰۲۱۵۶ گرام این ماده باشد.

حل: انحلالیت Ag_2CrO_4 را به mol/lit پیدا می‌کنیم.

100mlit – 0.00215
1000mlit. – Xg   X=0.02156g/lit

چنانچه می‌دانیم که وزن مالیکولی Ag_2CrO_4 مساوی به ۳۳۱.۷۳ است پس داریم که:

$$\left[Ag_2CrO_4\right]=\frac{0.02156}{331.73}=6.5.10^{-5}mol/lit$$

چنانچه معلوم است Ag_2CrO_4 طبق معادله ذیل به آیون‌ها تفکیک می‌گردد:



$Ag_2CrO_4 \leftrightarrow 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$

$[Ag^+] = 2(6.5.10^{-5}) = 1.3x10^{-4}$ g-ion/lit

$[CrO_4^{2-}] = 6.5.10^{-5}$ g –ion/lit

$SP_{Ag2CrO4} = [Ag^+][CrO_4^{2-}] = (1.3x10^{-4})^2 6.5.10^{-5} = 1.1x10^{-12}$

مثال: انحلالیت $AgCl$ را در آب خالص و محلول 0.01N پتاشیم کلوراید با در نظرداشت ضریب فعالیت و بدون آن محاسبه کنید؟

حل: ابتدا انحلالیت مولری $AgCl$ را در آب خالص محاسبه می‌نماییم در صورتی که حاصل ضرب انحلالیت آن مساوی به $1.78.10^{-10}$ باشد.

انحلال $AgCl$ توسط معادله ذیل ارائه شده می‌تواند:



$AgCl \leftrightarrows Ag^+ + Cl^-$

از جانب دیگر می‌دانیم که: $[Ag^+] = [Cl^-] = x$ است پس در این صورت داریم که:

$SP_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = x.x = x^2$

$X = \sqrt{1.78x10^{-10}} = 1.334x10^{-5}$ mol/lit

حال انحلالیت $AgCl$ را در محلول ۰.۰۱ نارمله پتاسیم کلوراید بدون در نظرداشت ضریب فعالیت به دست می‌آوریم. چنانچه معلوم است غلظت $\left[Ag^+\right]$ از انحلالیت سلورکلوراید به دست آمده و مساوی به X می‌باشد، در حالیکه غلظت $\left[Cl^-\right]$ در این صورت مساوی به $(X+0.01)$ می‌گردد، بناً داریم که:

$$\left[Ag^+\right]=X,\left[Cl^-\right]=X+0.01 \Rightarrow SP_{AgCl}=\left[Ag^+\right]\left[Cl^-\right]=X.(X+0.01)=1.78.10^{-10}$$

$$0.01X=1.78.10^{-10} \Rightarrow X=\frac{1.78.10^{-10}}{0.01}=1.78.10^{-8}mol/lit$$

و حال انحلالیت کلوراید نقره را با در نظرداشت ضریب فعالیت محاسبه می‌نماییم. برای این منظور قوه آیونی را محاسبه می‌نماییم:

$\mu = \frac{1}{2}([K^+]x1^2 + [Cl^-]x1^2)$

$\mu = \frac{1}{2}(0.01x1^2 + 0.01x1^2) = 0.01$

برای این قیمت μ ضریب فعالیت $f_{K^+} = f_{Cl^-} = 0.90$ مطابقت می‌کند. از غلظت‌های $\left[Ag^+\right]$ و

$\left[Cl^-\right]$ که از کلوراید نقره به دست می‌آیند نسبت کم بودن شان صرف نظر به عمل آمده است در نتیجه:

$$Sp_{AgCl} = \left[Ag^+\right]\left[Cl^-\right].f_{Ag^+}.f_{Cl^-} = X.0.01.0.9.0.9 = 1.78.10^{-10}$$

$$X = \frac{1.78.10^{-10}}{0.01.0.9^2} = 220.10^{-10} = 2.20.10^{-8}mol/lit$$

با مقایسه نمودن انحلالیت مولری سلور کلوراید در آب و محلول ۰.۰۱ مولاره پتاسیم کلوراید میابیم که انحلالیت مرکب مذکور در محلول 0.01M پتاسیم کلوراید بدون در نظرداشت ضریب‌های فعالیت f_i تقریباً ۷۵۰ مرتبه نسبت به آب انحلالیت آن در آب خالص کمتر است: $\frac{1.334.10^{-5}}{1.78..10^{-8}} = 750$

در حالیکه در صورت در نظرداشت ضریب‌های فعالیت f_i انحلالیت تقریباً ۶۰۰ مرتبه کمتر است یعنی:

$$\frac{1.334.10^{-5}}{2.2.10^{-8}} = 600$$

در نتیجه گفته می‌توانیم که علاوه نمودن آیون مشترک انحلالیت الکترولیت‌های کمتر منحل را کاهش داده و باعث ترسب آنها می‌گردد.

۱۲، ۱٤. تشکیل شدن و انحلال رسوب‌ها

با استفاده از قیمت‌های حاصل ضرب انحلالیت می‌توانیم تشکیل و انحلال رسوب‌ها را حدس و تخمین بزنیم، طور مثال اگر نمک سرب را با یکی از کلوراید‌های منحل مثلاً، پتاشیم کلوراید مخلوط نماییم در این صورت آیون‌های Pb^{++} با آیون‌های Cl^- یکجا شده و باعث تشکیل $PbCl_2$ می‌گردد در حالیکه تشکیل رسوب $PbCl_2$ وابسته به حاصل ضرب غلظت‌های Pb^{2+},Cl^- در محلول و SP_{PbCl_2} می‌باشد که مساوی به $1.6.10^{-5}$ است. بنابر این اگر حاصل ضرب غلظت آیون‌های Pb^{2+},Cl^- بزرگ از SP_{PbCl_2} باشد رسوب $PbCl_2$ تشکیل گردیده در غیر آن رسوب تشکیل شده نمی‌تواند.

تمرینات

۱. تعامل خنثاسازی ذیل را تکمیل نمایید؟



$HCN_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow$

۲. نمک‌های تیزابی، قلوی و خنثا را تعریف نموده از هر کدام دو، دو مثال ارائه دارید؟

۳. آیا الکترولیت‌های قوی هایدرولیز می‌گردند، اگر بلی و یا نه دلیل بیاورید؟

۴. اجزای معادله $\beta = \sqrt{\frac{K_h}{C_{salt}}}$ را تشریح نموده و هم واضح نمایید که در کدام موارد کاربرد دارند.

۵. یک نمک تیزابی و یک نمک القلی را مثال داده و تعامل هایدرولیز آنها را تحریر نمایید؟

فصل سیزدهم

محاسبه pH نمک‌ها

اهداف آموزشی

- تصنیف نمک‌ها با در نظرداشت تیزاب‌ها و قلوی‌هایی که نمک‌های مذکور از آنها تشکیل شده اند.
- محاسبه کردن pH نمک‌های مختلف

از آنجایی که هر نمک از کتیون و انیون تشکیل گردیده و اکثریت قاطع از آنها در آب منحل بوده و به اجزای خورد خورد پارچه می‌شوند، آیون‌های به وجود آمده از نمک‌ها در بعضی موارد با اجزای متشکله آب تعامل کرده و منتج به تغییر pH محیط می‌شوند. با در نظرداشت نمک‌های مختلف و اجزای متشکله آنها قیمت‌های pH آنها از هم متفاوت و محاسبه آنها ذیلا به بحث گرفته می‌شود.

۱۳، ۱. محاسبه pH نمک قلوی ضعیف تیزاب قوی

به عنوان مثال هایدرولیز نمک NH_4Cl را در نظر می‌گیریم:





$$K_h = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]}$$

$$[NH_4OH] = [OH]$$

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{[NH_4^+]} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_h.C_{salt}}$$

چنانچه می‌دانیم K_h در این صورت مساوی به $K_h = \frac{K_w}{K_b}$ بوده، بناً با وضع نمودن این قیمت داریم که:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b}.C_{salt}}$$

با در نظرداشت رابطه فوق و گرفتن لوگارتم از آن نوشته کرده می‌توانیم که:

$$-\log[H^+] = -\log(\frac{K_w}{K_b}.C_{salt})^{\frac{1}{2}}$$

$$pH = -\frac{1}{2}\log K_w + \frac{1}{2}\log K_b - \frac{1}{2}\log C_{salt}$$

$$pH = \frac{1}{2}pK_w - \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log C_{salt}$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log C_{salt}$$

مثال: pH محلول یک مولار NH_4Cl در صورتی که ثابت انفکاک آن مساوی به $K_{NH4OH}=1.76.10^{-5}$ می‌گردد به:

$$pH = 7-\frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log C_{sal}$$
$$pH = 7-\frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log C_{NH_4Cl}$$
$$pH = 7-\frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log C_{NH_4Cl}$$
$$pH = 7-\frac{1}{2}(\log 1.76.10^{-5}) - \frac{1}{2}\log 1$$
$$pH = 7-2.38-0$$
$$pH = 4.62$$

۱۳، ۲. محاسبه pH نمک تیزاب ضعیف قلوی قوی

برای این منظور هایدرولیز نمک CH_3COONa را در نظر می‌گیریم:



$$CH3COONa + HOH \rightarrow CH3COOH + Na^+ + OH^-$$



$$CH3COO^- + Na^+ + HOH \rightarrow CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$



$$CH3COO^- + HOH \rightarrow CH_3COOH + OH^-$$

$$K_h = \frac{[CH3COOH][OH^-]}{[CH3COO^-]}$$

$$[CH3COO^-] = [OH^-] = C_{salt}$$

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{C_{salt}} = \frac{K_W}{K_a}$$

$$K_h = \frac{K_W}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{C_{salt}}$$

$$[OH^-]^2 = \frac{K_W}{K_a}C_{salt}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_a}C_{salt}} = (\frac{K_W}{K_a}C_{salt})^{\frac{1}{2}}$$

با گرفتن لوگارتم از دو طرف رابطه فوق داریم که:

$$\log[OH^-]=\log(\frac{K_w}{K_{acid}}.C_{salt})^{\frac{1}{2}}$$

$$-\log[OH^-]=-\frac{1}{2}\log(\frac{K_w}{K_{acid}}.C_{salt})$$

$$pOH=-\frac{1}{2}\log K_w+\frac{1}{2}\log K_{acid}-\frac{1}{2}\log C_{salt}$$

$$pOH=\frac{1}{2}pK_w-\frac{1}{2}pK_{acid}-\frac{1}{2}\log C_{salt}$$

$$pOH=7-\frac{1}{2}PK_{acid}-\frac{1}{2}\log C_{salt}$$

$$pH=14-pOH$$

$$pH=14-(7-\frac{1}{2}pK_{acid}-\frac{1}{2}\log C_{salt})$$

$$pH=7+\frac{1}{2}pK_{acid}+\frac{1}{2}\log C_{salt}$$

۱۳، ۳. محاسبه pH نمک قلوی ضعیف و تیزاب ضعیف

برای این منظور هایدرولیز نمک CH_3COONH_4 را در نظر می‌گیریم، از جانب دیگر می‌دانیم که:

روابط ۱ و ۲ را باهم مقایسه نموده داریم که :

$$K_{acid}=\frac{[CH_3COO][H^+]}{[CH_3COOH]}\Rightarrow[H^+]=K_{acid}\frac{[CH_3COOH]}{[CH\ COO]}$$

$$\Rightarrow\frac{H^+}{Kacid}=\frac{[CH_3COOH]}{CH_3COO}\Rightarrow\frac{[H^+]^2}{K^2{}_{acid}}=\frac{[CH_3COOH]^2}{[CH_3COO]^2}...(2)$$

$$\frac{[H^+]^2}{K^2_a} = \frac{K_w}{K_{a.}K_{b.}} \Rightarrow [H^+]^2 = \frac{K_a{}^2.K_w}{K_a.K_b} \Rightarrow [H^+]^2 = \frac{K_a.K_w}{K_b} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{\frac{K_w.K_a}{K_b}}$$

$$\log[H^+] = \log(\frac{K_w.K_a}{K_b})^{\frac{1}{2}}$$

$$-\log[H^+] = -\log(\frac{K_w.K_a}{K_b})^{\frac{1}{2}}$$

$$pH = -\frac{1}{2}\log K_w - \frac{1}{2}\log K_{acid} + \frac{1}{2}\log K_b$$

$$pH = \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_{acid} - \frac{1}{2}pK_b$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}pK_b$$

تمرینات

۱. pH محلول 0.15M سودیم استیت CH_3COONa را محاسبه نمایید. $Kb = 5.6 \times 10^{-10}$

۲. فورمول نمکی را که از کتیون قلوی ضیف و انیون تیزاب قوی تشکیل شده باشد، تحریر نموده و فورمول محاسبه pH آنرا نیز بنویسید؟

۳. نمک‌های خنثا را تعریف نموده و استحصال آنها را در دو مثال تحریر نمایید؟

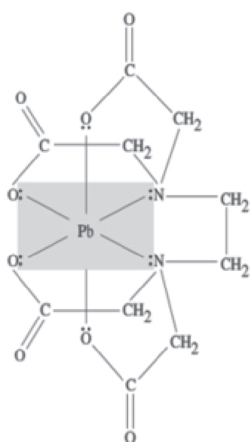
۴. تعاملات هایدورلیز نمک $NaHCO_3$ را با فورمول محاسبه pH آن بنویسید؟

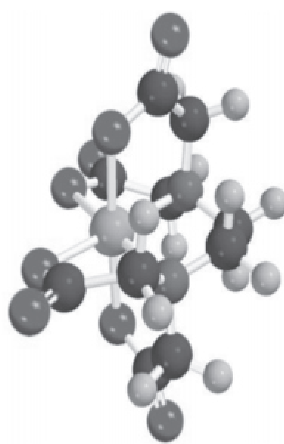
فصل چهاردهم

مرکبات مغلق (مرکبات کامپلکس) (Complex compounds)

اهداف آموزشی

- نظریه الفرید ورنر و اساس آن
- لایگندها و تقسیمات آنها
- انواع کامپلکس‌ها با در نظرداشت لایگندهای شان
- نامگذاری مرکبات کامپلکس
- پدیده ایزومیری در مرکبات کامپلکس و اشکال آنها





مرکب کامپلکس (EDTA) سرب.

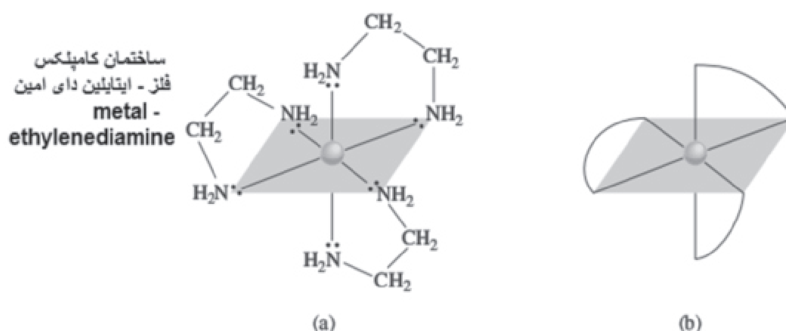
شکل (۱٤ - ۱). یکی از مرکبات کامپلکس عنصر سرب

نظریات راجع به مرکبات کامپلکس توسط عالم سویسی به نام الفرد ورنـر (A.Werner) در سـال ۱۸۹۲ ارائه گردید. به اساس نظریه ورنر در بسیاری از مرکبات کامپلکس ساحه خارجی و ساحه داخلی کامپلکس را از هـم فـرق مـی‌نماینـد. طـور مثـال در مرکبـات کـامپلکس $K_2[BeF_4]$ و $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ سـاحه داخلـی کامپلکس‌ها را گروپی از اتومها (کامپلکس‌ها) $[BeF_4]^{2-}$ و $[Zn(NH_3)]^{2+}$ و ساحه خـارجی را آیـون‌هـای K^+, Cl^- تشکیل می‌دهد. اتوم مرکزی (آیون مرکزی) ساحه داخلی بـه نـام تشـکیل دهنـده کـامپلکس و

آیون‌ها و یا مالیکول‌هایی که به اطراف آن قرار می‌گیرند به نام لایگند Ligand یاد می‌گردند. معمولاً ساحه داخلی کامپلکس‌ها از ساحه خارجی توسط قوس کلان جدا ساخته می‌شوند. تعداد لایگندها مساوی به عدد کواردنیشن تشکیل کننده کامپلکس است.

تنوع مرکبات کامپلکس و همچنان خواص مختلف آنها باعث می‌گردد تا مرکبات کامپلکس را به اشکال مختلف تعریف نمود. از جمله یکی از تعریف‌ها قرار ذیل فورمول‌بندی می‌شود:

مرکبات کامپلکس مرکباتی را می‌نامند که در کنج‌ها (رأس‌های) شبکه کرستالی شان کامپلکس‌های موجود اند که در محلول آبی به شکل مستقل به موجودیت خود ادامه داده بتوانند.



شکل (۱٤ – ۲). ساختمان فضایی یکی از کامپلکس‌هایی یک عنصر انتقالی با ایتلین دای امین

۱٤، ۱. طبقه‌بندی مرکبات کامپلکس

به اساس چارج‌های برقی سه نوع کامپلکس‌ها را از همدیگر فرق می‌نمایند، کامپلکس‌های کتیونی، کامپلکس‌های انیونی و کامپلکس‌های خنثا.

۱- **کامپلکس های کتیونی:** کامپلکس‌هایی را می‌نامند که در نتیجه کواردنیشن مالیکول‌های خنثا $(H_2O,, NH_3)$ و غیره به اطراف آیون مرکزی قرار گیرند که در این صورت در نامگذاری مرکبات کامپلکس نام مالیکول‌های $(H_2O,, NH_3)$ را به امین واکوا یاد می‌نمایند. مثال مرکب $[Al(OH_2)_6]Cl_3$ به نام هکزا اکوا المونیم (III) کلوراید و مرکب $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ که به نام تترا امین زینک (II) کلوراید یاد می‌شود. مرکبات کامپلکسی را که در ترکیب شان مالیکول‌های (NH_3) به حیث لایگند موجود باشند به نام امین‌ها و مرکباتی را که در ترکیب شان آب باشد به نام اکوا کامپلکس‌ها یاد می‌نمایند.

۲- **کامپلکس‌های انیونی:** کامپلکس‌هایی انیونی مرکباتی اند که اتوم مرکزی دارای چارج مثبت (آیون مثبت) و لایگندها دارای نمبر اوکسیدیشن منفی می‌باشند (انیون‌ها) مثال:

$K_2[BeF_4]$ tetrafloroberilat(II)-kalium
$Na[Al(OH)_4]$ tetrahydroxoaluminat(III)-katrium
$Ca[Be(SO_4)_2]$ disulfatoberilat(II)-calsium

۳- **کامپلکس‌های خنثا:** کامپلکس‌هایی را می‌نامند که فاقد ساحه خارجی بوده و به اطراف اتوم مرکزی مالیکول‌های خنثا و یا بعضاً همزمان آیون‌های منفی با مالیکول‌های خنثا کواردنیشن می‌نمایند.

مثال:







۱۴، ۲. طبقه‌بندی لیگاندها

لیگاندها می‌توانند در ساحه کواردنیشنی یک یا چند موقیعت را اشغال نمایند، یا بـه عبـاره دیگـر بـا اتـوم مرکزی توسط یک یا چند اتوم خود در ارتباط شوند. به این اساس لیگاندها را بـه مونـو دنتـات، دای دنتـات و پولی دنتات‌ها تقسیم نموده اند که در ذیل مثال‌های هر یکی از آنها آورده شده است:

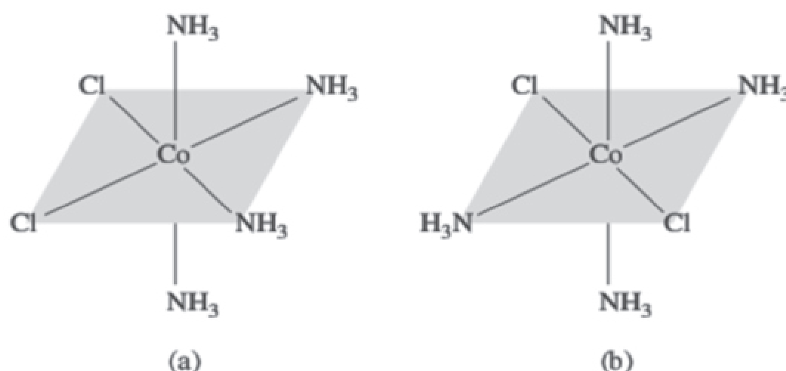
۱۴، ۲، ۱. لیگاندهای مونودنتات (monodentate or unidentat)

این نوع لایگندها دارای یک اتوم دونار بوده و یا صرف از طریق یـک جـوره الکترونـی بـا اتـوم مرکـزی کامپلکس رابطه برقرار می‌کند، طور مثال انیون‌های Cl^-, F^-, OH^- و مالیکول‌های H_2O، NH_3 و CO.

۱۴، ۲، ۲. لایگندهای پولی دنتات

این نوع لایگندها می‌توانند دارای ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ اتوم دونار در ترکیب مـالیکول لایگنـد باشـد کـه بـا در نظرداشت آن لایگندها را بالترتیـب بـه نـام‌هـای Bidetate، tridentate، tetradentate، pentadentate و hexadentate یـــاد مـــی‌شـــوند. طـــور مثـــال ایتلـــین دای امـــین SO_4^{2-}, CO_3^{2-} و $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ و غیره

مرکبات کامپلکس در طبیعت وسیعاً وجود داشـته کـه رول اساسـی را در پروسـه‌هـای بیولـوژیکی بـازی می‌نمایند. طور مثال هیموگلوبین خون که تشکیل دهنده کامپلکس در آن Fe^{2+} کلوروفیل که تشکیل دهنده کامپلکس در آن Mg^{2+}. مرکبات کامپلکس مورد استعمال مختلف را دارا می‌باشند، طور مثـال بـا اسـتفاده از مرکبات کامپلکس سختی آب بر طرف می‌گردد. به همین ترتیب حل ساختن سنگ‌های گـرده بـا اسـتفاده از مرکبات کامپلکس صورت می‌گیرد.



بعضی از کامپلکس های
tetraaminedicholoroCobalt (iii) ion

شکل (۱٤-۳). کامپلکس Co با لایگندهای NH3 و Cl

۱٤، ۳. نامگذاری مرکبات کامپلکس (Nomenclature of the Complex Compounds)

با وجود آنکه بسیاری از مرکبات کامپلکس به اساس نام‌های مروج و یا هم به نام اشخاص و غیره نامگذاری شده اند، طریقه بسیار مهم را نامگذاری بین‌المللی IUPAC تشکیل می‌دهد که به اساس قواعد ذیل صورت می‌گیرد:

۱- درقدم اول آیون مثبت و به تعقیب آن آیون منفی گرفته می‌شود.

۲- در نوشتن نام مرکبات کامپلکس لایگندها به ترتیب حروف الف یا بدون در نظرداشت چارج آنها بعد از فلزات نوشته می‌شوند.

۳- در هنگام نوشتن فورمول‌های مرکبات کامپلکس، آیون کامپلکس در بین قوس‌های بزرگ نوشته می‌شوند. در قدم اول نام فلز بعداً گروپ‌های کواردنیت شده به ترتیب: لایگندهای منفی، خنثا و مثبت با در نظرداشت حروف الف یا که مطابقت به سمبول اول در داخل هر گروپ نماید:

a) آیون‌های منفی با پسوند o- گرفته می‌شوند. مثال H^- هایدرایدو، SO_4^{2-} سلفاتو و غیره.

b) گروپ‌های خنثا پسوند خاص ندارند، مالیکول‌های H_2O، NH_3، CO و غیره بالترتیب به نام‌های اکوا، امین، کاربونیل و نیتروزیل یاد می‌شود. لایگندهای N_2، O_2 به نام‌های نایتروجن و اوکسیجن یاد می‌شوند. لایگندهای عضوی به نام‌های معمولی شان یاد می‌شوند، مثلاً فینایل، میتایل، ایتیلین دای امین و غیره.

c) به گروپ‌های با چارج مثبت پسوند ium داده می‌شود مثال NH_2-NH_2 هایدرازینیم و غیره.

d) در صورت موجودیت چند تا لایگندهای همنوع از اعداد لاتینی مونو، دای، ترای و غیره استفاده می‌شود که نشان دهنده تعداد لایگندهای نوع مذکور می‌باشد، اما در صورتیکه در نام خود لایگند اعداد دای، ترای و غیره موجود باشد، تعداد آنها را به عوض mono، di و tri توسط اعداد bis،

tris و tetrakis مشخص و خود لایگند در قوس خورد نوشته می‌شود.

e) فلز (اتوم مرکزی) توسط اعداد رومی در قوس خورد به تعقیب نام فلز بدون space نوشته می‌شود، مثال titanium (III).

f) آیون‌های کامپلکس مثبت و خنثا کدام پسوند خاص نداشته در حالیکه به آیون منفی پسوند ate داده می‌شود.

g) در کامپلکس‌هایی که بیشتر از یک فلز موجود باشد به نام کامپلکس‌های چندین هستوی یاد می‌شوند. لایگندهایی که دو فلز را به شکل پل وصل می‌سازند توسط پیشوند μ – نشان داده می‌شود، اما در صورتی که گروپ‌ها وصل کننده همنوع بیشتر از یک باشد در آن صورت آنها را از طریق μ μ، -di–tri و غیره نشان داده می‌شود.

h) در بعضی موارد لایگندها از طریق اتوم‌های مختلف با اتوم مرکزی وصل می‌شوند، طور مثال M-NO_2 که به نام نیترو یاد می‌شود، در حالیکه M-ONO را به نام ناترایتو یاد می‌کنند.

i) در صورتی که مواد کریستالی دارای آب و یا کدام محلل دیگر باشند نام آنها را گرفته و تعداد شان توسط اعداد عربی مشخص می‌گردد.

مثال‌ها:

کامپلکس‌های انیونی:

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Hexaamminecobalt(III)chloride
$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$	Pentaamminechlorocobalt(III) ion
$[CoSO_4(NH_3)_4]NO_3$	Tetraamminesulphatocobalt(III) nitat
$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$	Triamminetrinitrocobalt(III)
$[CoCl.CN.NO_2.(NH_3)_3$	Triamminechlorocyanonitrocobalt(III)
$[Zn(NCS)_4]^{2+}$	Tetratiocyanato-N- zinck(II)
$[Cd(SCN)_4]^{2+}$	Tetratiocyanato-S- cadmium(II)

کامپلکس‌های کتیونی:

$Na_2[ZnCl_4]$	Sodiumtetrachlorozincate(II)
$Li[AlH_4]$	Lithiumtetrahydridoaluminate(III)
$K_4[Fe(CN)_6$	Potassium hexacyanoferrat(II)
$K_3[Fe(CN)_5NO]$	Potasium pentacyanonitrosylferrate(II)
$K_2[OsCl_5N]$	Potassium pentachloronitridoosmate(IV)
$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$	Sodium bis(thiosulphato)argentate(I)
$K_2[Cr(CN)_2O_2(O_2)NH_3]$	Potassium amminedicyanodioxoperoxo- chromate (IV)

گروپ‌های عضوی:

$[Pt(py)_4][PtCl_4]$	Tetrapyridneplatinum(II)tetrachloroplatinate(II)
$[Cr(en)_3]Cl_3$	(Tris(ethylenediamine)chromium(III)chloride d or ι
$[CuCl_2(CH_3NH_2)_2]$	dichlorobis(methylamine)coper(II)
$Fe(C_5H_5)_2$	bis(cyclopentadienyl)iron(II)
$[Cr(C_6H_6)_2]$	bis(benzene)chromium(0)

گروپ‌های تشکیل کننده پل:


$[(NH_3)_5Co.NH_2.Co(NH_3)_5](NO_3)_5$ μ–amidobis[pentaamminecobalt(III)nitrate

۱۴، ٤. نواع مرکبات کامپلکس

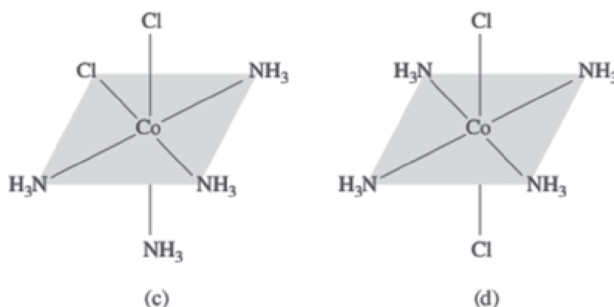
۱- **امیاکات‌ها (امین‌ها):** مرکبات کامپلکسی اند که در آنها لایگندها را مـالیکول‌هـای امونیـا تشـکیل می‌دهد، طور مثال: $[Cu(NH_3)_4]SO_4, [Co(NH_3)_6]Cl_3, [Pt(NH_3)_6]Cl_4$ و غیره.

کامپلکس‌هایی وجود دارند که لایگندهای شان را امین‌های مانند - CH_3-NH_2،-$NH_2C_2H_5$، H_2N-CH_2-CH_2-NH2 و غیره تشکیل می‌دهند که چنین کامپلکس‌ها را به نام امینات‌ها یاد می‌نمایند.

۲- **اکوا کامپلکس‌ها:** کامپلکس‌هایی اند که لایگندهای شان را مالیکول‌هـای آب تشـکیل مـی‌دهنـد، مثال: $[Co(H_2O)_6]Cl_2, [Al(H_2O)_6]Cl_3, [Cr(H_2O)_6]Cl_3$ و غیره. عده از کـامپلکس‌هـا در حالـت کریسـتالی دارای آب کرستالیزیشـن مـی‌باشـد،ماننـد: $[Cu(H_2O)_4]SO_4.H_2O, [Fe(H_2O)_6]SO_4.H_2O$.

آب کرستالیزیشن شده در ساحه داخلی کامپلکس موجود نبوده و رابطه مستحکم با کامپلکس ندارد که با حرارت دادن کامپلکس آب مذکور از آن جدا می‌شود.

۳- **اسیدو کامپلکس‌ها:** در چنین کامپلکس‌ها لایگنـدها را انیـون‌هـا یـا بقیـه‌هـای تیزابـی تشـکیل مـی‌دهنـد، نمـک‌هـای مضـاعف از همـین نـوع کـامپلکس‌هـا بـه شـمار مـی‌رونـد. طـور مثـال $K_2[PtCl_4], K_4[Fe(CN)_6]$ کـه مرکبـات مـذکور را مـی‌تـوان ماننـد ترکیبـی از نمـک‌هـای $Fe(CN)_2.4KCN, PtCl_4.2KCl$ تصـور نمـود. همچنـان اسـیدهای کامپلکسـی $H_2[CoCl_4], Na_2[Sn(OH)_4], Na_2[Sn(OH)_6]$ و غیره.



شکل (۱٤-٤). کامپلکس‌های Cis و trans کوبالت

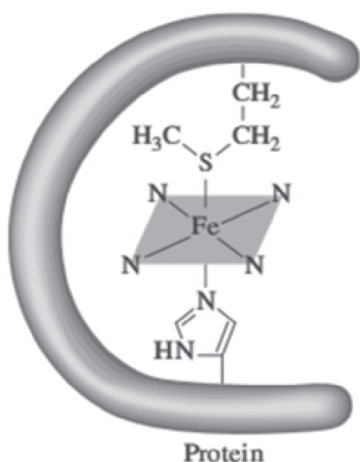
۴- **کامپلکس‌های زنجیری یا شیلاتی:** این نوع کامپلکس‌ها دارای لایگندهای بی و پولی دنتات می‌باشند که اتوم مرکزی را مانند چنگال محاصره می‌نمایند.

در این نوع مرکبات M نمایندەگی از فلز نموده و تیر $(\leftarrow)$ هم نمایانگر رابطه دونار اکسپتور است. مرکبات کامپلکس‌های داخلی مربوط به گروپ مرکبات شیلاتی می‌باشد که در آنها اتوم مرکزی در زنجیر شامل بوده و روابط کوالنت را با لایگندها به اشکال دونار اکسپتور و الکترون‌های تاقه اتوم‌ها تشکیل می‌دهد.

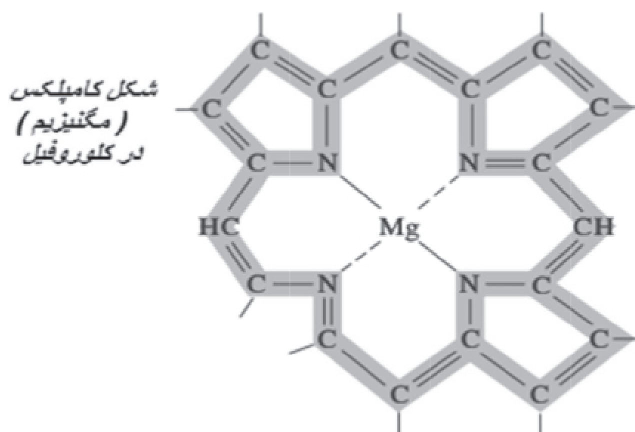
طور مثال امینو استیک اسید با آیون‌های $Cu^{2+}, Pt^{2+}, Rh^{3+}$ مرکبات شیلاتی را تشکیل می‌دهند.

مرکبات شیلاتی پایدار بوده، زیرا اتوم مرکزی را لیگاندهای زنجیری کاملاً محاط کرده است. پایداری بیشتر را آنعده از مرکبات شیلاتی از خود نشان می‌دهند که دارای زنجیرهای پنچ تایی و شش تایی باشند مثلاً کامپلکسون‌ها آنقدر پایدار بوده و رابطه مستحکم به اتوم فلز دارند که حتا به علاوه کردن آنها مرکبات کمتر منحل مانند کلسیم سلفیت، باریم سلفیت، کلسیم کاربونیت و کلسیم اکزالات حل می‌گردند که به همین خاطر از کامپلکسون‌ها به خاطر نرم ساختن آب استفاده به عمل می‌آید.

شیلات‌ها رول عمده را در طبیعت نیز بازی می‌نمایند. طور مثال شیلات هیموگلوبین که از آهن و شحم گلوبین ساخته شده که اتوم مرکزی در آن Fe^{+2} که به اطراف آن چهار اتوم نایتروجن کواردنیشن نموده و هیموگلوبین با اوکسیجن به شکل رجعی ترکیب گردیده و وظیفه انتقال اوکسیجن را از شش‌ها به تمامی انساج به عهده دارند. به همین ترتیب کلوروفیل که در عملیه فوتوسنتیز یا عملیه ترکیب ضیایی سهم دارد نیز همین شکل مرکب بوده ولی اتوم مرکزی در آن Mg^{2+} می‌باشد. تمام مرکبات فوق‌الذکر دارای یک اتوم مرکزی بوده، یعنی یک هسته‌یی می‌باشند. در حالیکه مرکباتی نیز وجود دارند که دارای دو و یا چندین اتوم مرکزی می‌باشند، این اتوم‌ها همنوع و یا از عناصر مختلف می‌باشند، که به نام کامپلکس‌های پولی هسته‌یی یاد می‌گردند.



شکل کامپلکس گروپ هیموگلوبین در سایتوکروم و دو لایگند پایینی و بالایی



شکل (۱٤-۵). کامپلکس‌های آهن و مگنیزیم

۱٤، ۵. ایزومیری کامپلکس‌ها

مرکبات کواردنیشنی که دارای عین فورمول مولیکوولی بوده، ولی فورمول‌های ساختمانی شان فرق داشته باشد به نام ایزومیر یاد می‌شوند. به عباره دیگر آنعده از مرکبات کامپلکسی که فورمول مولیکولی شان یکسان اما وصل شدن لایگندها به اتوم مرکزی از طریق مختلف صورت گرفته باشد به نام ایزومیر یاد می‌شوند. ایزومیرها دارای خواص متفاوت اند. پدیده‌ای که باعث ایجاد ایزومیرها می‌شود به نام ایزومیریزم یاد می‌شود. دو شکل ایزومیری وجود دارد: ساختمانی و فضایی.

ایزومیری ساختمانی در نتیجه ساختمان‌های مختلف کامپلکس‌ها به وجود آمده و دارای اشکال ذیل می‌باشد:

۱- **ایزومیری کانفرمیشنی:** این نوع ایزومیری از اثر ساختمان‌های هندسی مختلف به وجود می‌آید. طور مثال $[Ni^{2+}(P.Et.Ph_2)_2Br_2]$ دارای عدد کواردنیشنی ۴ بوده، ولی دو ایزومیرکانفرمیشنی دارد: یکی از این‌ها سبز و پارامگنیتیک است و دومی هم نصواری و دیامگنیتیک می‌باشد، که شکل سبز رنگ آن ساختمان هندسی تتراهیدرال داشته ولی رنگ نصواری دارای ساختمان هندسی مربع مسطح است. در حالیکه عدد کواردنیشن Ni^{2+} در هردو کامپلکس مساوی به ۴ است.

۲- **ایزومیری آیونایزیشنی:** این ایزومیرها دارای عین فورمول مولیکولی بوده و صرف در نتیجه تغییر آیون‌های ساحه داخلی و ساحه خارجی به یکدیگر ایزومیرهای مذکور تشکیل می‌شوند. طور مثال در جوره‌های ذیل:


i- $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ و $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$


ii- $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ و $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$


iii- $[Co(NH_3)_5(NO_3)]\ SO_4$ و $]\ (NO_3))\ SO_4([Co(NH_3)_5$

ایزومیرهای آیونایزیشنی نیز دارای خواص متفاوت بوده چنانچه $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ دارای رنگ سرخ – بنفش، ولی ایزومیر آیونایزیشنی آن، یعنی $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$ دارای رنگ سرخ است. علاوه بر این ایزومیرهای فوق‌الذکر در محلول‌های آبی خویش آیون‌های مختلف را تشکیل داده و از همین باعث در تعامل با بعضی از مرکبات طور مثال $BaCl_2$ و $AgNO_3$ محصولات مختلف را می‌سازند.


$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 \leftrightarrows [Co(NH_3)_5Br]^{2+} + SO_4^{2-}$


$[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br \leftrightarrows [Co(NH_3)_5(SO_4)]^{+} + Br^{-}$


$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow BaSO_4 + [Co(NH_3)_5Br]Cl_2$


$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 + AgNO_3 \longrightarrow$ no reaction


$[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br + BaCl_2 \longrightarrow$ no reaction


$AgNO_3 \longrightarrow AgBr + [Co(NH_3)_5(SO_4)]NO_3 [Co(NH_3)_5(SO_4)]Br +$

ایزومیری آیونایزیشنی را با استفاده از هدایت برقی محلول‌ها نیز تعیین شده می‌تواند.

۳- **ایزومیری هایدریتی:** این نوع ایزومیری مشابه به ایزومیری آیونایزیشنی بوده و در کامپلکس‌هایی صورت می‌گیرد که مولیکول‌های آب در آنها به حیث لایگندها عمل نموده و مالیکول‌های مذکور جای خود را با انیون‌هایی که در ساحه خارجی کامپلکس قرار دارند، تعویض نماید. طور مثال $CrCl_3.6H_2O$ دارای سه ایزومیرهای ذیل است: $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$، $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$، $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$ ایزومیرهای مذکور نیز دارای خواص فزیکی و کیمیاوی متفاوت اند.

۴- **ایزومیری کواردنیشنی:** ایزومیری کواردنیشنی در کامپلکس‌هایی صورت می‌گیرد که دارای کتیون‌ها و انیون‌های کامپلکسی باشند. ایزومیرهای کواردنیشنی زمانی به دست می‌آیند که یک یا چند لایگندهای هردو ساحه کواردنیشنی یکی به دیگر تغییر نمایند. قابل ذکر است که اتوم مرکزی در هردو جوره کامپلکس‌ها می‌تواند عین عنصر و یا هم متفاوت باشند، مثال:


i. $[Cr(NH_3)_4(CN)_2]^{+}[Cr(CN)_4(NH_3)_2]^{-}$ و $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ $[Cr(CN)_6]^{3-}$


ii. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[PtCl_4]^{2-}$ و $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ $[CuCl_4]^{2-}$

۵- **ایزومیریلایگندی:** عده از لایگندها نیز به اشکال مختلف ایزومیری وجود دارند، طور مثال دای امین پروپان می‌تواند به دو شکل ذیل وجود داشته باشد:


(I) $NH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$


(II) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2$ $NH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2NH_2\text{-}CH_3$

که ایزومیری شکل (I) را به نام 1,3 دای امین پروپان و 1,2 دای امین پروپان یاد می‌نمایند.

۶- **ستریوایزومیری (stereo isolerism):** این نوع ایزومیر در مرکباتی وجود دارد که اتوم‌ها و گروپ‌ها در آنها عین موقعیت را گرفته، ولی جا به جایی (قرار گرفتن) آنها به اطراف اتوم مرکزی مختلف باشد. ایزومیری فضایی به دو شکل می‌باشد: هندسی (cis-trans) و اوپتیکی (d-ι) که به نام تصویر آینه نیز یاد می‌شود.

۷- **ایزومیری هندسی (cis-trans):** مرکبات کامپلکسی که دارای عین لایگندها در ساحه کواردنیشن

بوده، ولی موقعیت‌گیری آنها به اطراف اتوم مرکزی متفاوت باشد ایزومیری هندسی یاد می‌شود.
در یک کامپلکس دو لایگند می‌تواند موقعیت‌های مجاور و یا مخالف را اختیار کند، در این صورت اگر لایگندها به اطراف اتوم مرکزی در موقعیت‌های مجاور قرار داشته باشد ایزومیر sic و در صورتیکه لایگندها مخالف همدیگر قرار داشته باشند به نام ترانس ایزومیر یاد می‌شود.

تمرینات

۱. دلیل اینکه مرکبات کامپلکس معمولاً رنگه می‌باشد چیست، تشریح نمایید؟
۲. یک مثال از کامپلکس‌های کتیونی، کامپلکس‌های انیونی و کامپلکس‌های خنثا تحریر دارید؟
۳. نام کامپلکس‌های ذیل را به اساس قاعده IUPAC بنویسید:

- $[Co\ (NH_3)_6]^{3+}$
- $[CoCl_4(NH_3)_2]^-$
- $[CoCl_3(NH_3)_3]$

۴. لایگند را تعریف نموده و با ذکر انواع آنها یک، یک مثال بیاورید؟
۵. انواع کامپلکس‌ها را نام برده و مثال بدهید؟

فصل پانزدهم

محلول‌های بفر (Buffer solution)

اهداف آموزشی

- سیستم‌های بفری و رول آنها
- محاسبه pH سیستم‌های بفری مختلف

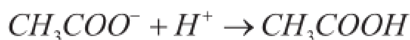
مخلوط محلول تیزاب‌های ضعیف با نمک مربوطه شان و یا هم مخلوط محلول قلوی‌های ضعیف با نمک‌های مربوطه شان به نام سیستم‌های بفری و یا محلول‌های بفری یاد می‌گردند. طور مثال: محلول بفر استاتی که از مخلوط CH_3COOH با CH_3COONa تشکیل گردیده است انواع مهم دیگر بفرها عبارت اند از:

محلول بفر امونیایی $NH_4OH + NH_4Cl$، بفر فاسفاتی $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$، محلول بفر سیانایدی $HCN + NaCN$، محلول بفر کاربوناتی $NaHCO_3 + H_2CO_3$ و غیره.

سیستم‌های بفری را غرض ثابت نگهداشتن قیمت pH به کار می‌برند، زیرا اگر بالای آنها مقدار کم تیزاب قوی و یا قلوی قوی علاوه گردد در قیمت pH آنها چندان تغییری رونما نمی‌گردد. در این صورت یک قسمت از سیستم بفری با آیون‌های H^+ تیزاب قوی و قسمت دیگر آن با گروپ‌های (OH^-) قلوی داخل تعامل گردیده که در نهایت در قیمت pH محیط تغییر قابل ملاحظه رونما نمی‌گردد. به عنوان مثال علاوه کردن تیزاب قوی هایدروکلوریک اسید و قلوی قوی سودیم هایدروکساید را بالای بفر اسیتاتی در نظر می‌گیریم که توسط تعاملات ذیل ارائه شده می‌تواند:



$$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$$



$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$$

دیده می‌شود که در تعامل فوق از تیزاب قوی هایدروکلوریک اسید تیزاب ضعیف اسیتک اسید تشکیل می‌گردد که چندان تغییری در قیمت pH محیط وارد کرده نمی‌تواند. به همین ترتیب علاوه نمودن سودیم هایدروکساید و پوتاشیم هایدروکساید بالای مخلوط سیستم بفری باعث خنثا گردیدن تیزاب ضعیف اسیتک

اسید می‌شود.



$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$



$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

در دو صورت فوق دیده می‌شود که تغییر جدی در غلظت آیون‌های H^+ و (OH^-) محلول به عمل نمی‌آید.

۱- تعیین pH سیستم بفری که از تیزاب ضعیف و نمک مربوطه آن تشکیل گردیده است:

برای این منظور بفر اسیتاتی را در نظر می‌گیریم:



$$CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+ ....(1)$$



$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

از معادله اول داریم که:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow [H^+] = K_a . \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \Rightarrow [H^+] = K_a . \frac{C_{acid}}{C_{salt}} ....(2)$$

در رابطه (2) غلظت نمک را از غلظت استات سودیم که مقدار آن زیاد می‌باشد، می‌گیریم، بناً داریم که:

$$\log[H^+] = \log K_a + \log\frac{C_a}{C_{salt}}$$

$$-\log[H^+] = -\log K_a - \log\frac{C_a}{C_{salt}}$$

$$pH = pK_a - \log\frac{C_a}{C_{salt}}$$

در صورتی که سیستم بفری دارای غلظت‌های مساوی نمک و تیزاب باشد، در آن صورت pH محیط مساوی به قیمت pK_{acid} می‌گردد و یا $[H^+] = K_a$ می‌گردد.

۱۵، ۱. تعیین pH سیستم بفری قلوی ضعیف و نمک مربوطه آن:

طور مثال بفری امونیای یعنی $(NH_4OH + NH_4Cl)$ را در نظر می‌گیریم: عملیه انفکاک امونیم را در نظر گرفته و قیمت $[OH^-]$ را برای آن محاسبه می‌نماییم:



$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

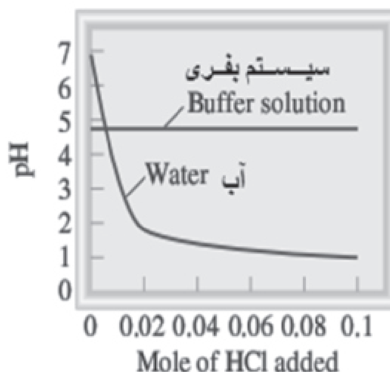


$$NH_4OH \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} \Rightarrow [OH^-] = K_b.\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} \Rightarrow [OH^-] = K_b\frac{C_{base}}{C_{salt}} \Rightarrow -\log[OH^-] = -\log K_b - \log\frac{C_{base}}{C_{salt}}$$

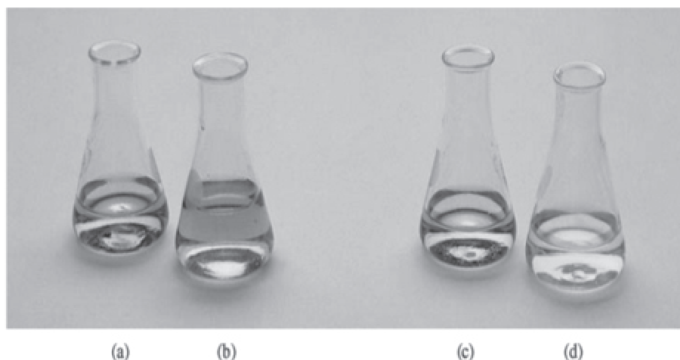
$$\Rightarrow pOH = pK_b - \log\frac{C_{base}}{C_{salt}} \Rightarrow pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 - pK_b + \log\frac{C_{base}}{C_{salt}}$$

تغییرات P^H را در صورت علاوه نمودن تیزاب HCl به آب خالص و سیستم بفری در گراف ملاحظه نماید .



شکل (۱۵ – ۱). تغییرات در صورت علاوه نمودن HCl بالای آب خالص

محلول بفری 0.1M تیزاب CH_3COOH با نمک مربوطه CH_3COONa در ایرلن مایرها قرار دارند و در یک ایرلن مایر تیزاب CH_3COOH وجود دارد . در صورت علاوه نمودن تیزاب HCl کدام تغییر رنگ در محلول های بفری نیامده و رنگ آبی مایل به بنفش خود را حفظ میکنند . اما با علاوه نمودن تیزاب HCl در محلول CH_3COOH محیط تیزابی شده و رنگ محلول به زرد مبدل میگردد . پس گفته میتوانیم که در سیستم های غیر بفری تغییر محیط بشدت صورت میگیرد ولی در سیستم بفری این تغییرات خیلی نا چیز اند.



شکل (۱۵ – ۵۲). مقایسه تغییر pH با اعلان مودن تیزاب بالای سیستم‌های بفری و غیر بفری

قابلیت ثابت نگهداشتن سیستم‌های بفری توسط ظرفیت بفری مشخص می‌گردد. ظرفیت بفری عبارت است از مقدار معادل گرام‌های تیزاب قوی و یا قلوی قوی است که بالای یک لیتر سیستم بفری علاوه گردیده و قیمت pH را به اندازه یک واحد تغییر دهد. ظرفیت بفری وابسته به غلظت اجزای سیستم بفری می‌باشد، یعنی به هر اندازه که غلظت اجزا بیشتر باشد ظرفیت بفری نیز بزرگ است. با علاوه کردن محلول‌های تیزاب و یا قلوی به سیستم‌های بفری پایداری و مقاومت محلول به خاطر تغییر pH به تدریج

کاهش یافته، زیرا در این صورت غلظت یکی از اجزای سیستم بفری کاهش می‌یابد. به خاطر اینکه ظرفیت بفری تغییر بارزی را متحمل نشود لازم است تا غلظت یکی از اجزای سیستم بفری ۱۰ چند کمتر از غلظت جز دومی سیستم بفری گرفته شود و نه بیشتر از آن.

مثال: ۲۰ ملی لیتر محلول ۰.۰۵ مولاره HNO_2 و ۳۰ ملی لیتر محلول ۱.۵ مولاره $NaNO_2$ را با هم مخلوط نمودیم pH محلول مذکور مساوی به چند است؟

حل: ابتدا حجم مجموعی سیستم بفری را دریافت نموده و بعد از آن غلظت هر یکی از اجزا را در آن میابیم:

قیمت $pK_{HNO_2=3.29}$ را از جدول گرفته و قیمت pH را در:

$$V = 20 + 30 = 50ml$$

$$C_{HNO_2} = \frac{C_{HNO_2}.V_{HNO_2}}{V_t} = \frac{0.05.20}{50} = 0.02mol/lit$$

$$C_{NsNO_2} = \frac{C_{NaNO_2}.V_{NaNO_2}}{V_t} = \frac{1.5.30}{50} = 0.9mol/lit$$

$$pH = 3.29 - \log\frac{0.02}{0.9} = 3.29 - \log 0.022 = 4.95$$

تمرینات

۱. یک مثال از محلول بفری را تحریر نمایید؟

۲. هایدورلیز یک محلول بفری را با معادله مربوطه آن بنویسید؟

۳. چطور می‌توانیم یک محلول بفری فاسفیت را با pH در حدود ۷.۴۰ تهیه کنیم. در صورتیکه،

$$H_3PO_4(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + H_2PO_4^-(aq) \quad K_{a_1} = 7.5 \times 10^{-3};\ pK_{a_1} = 2.12$$
$$H_2PO_4^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \quad K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8};\ pK_{a_2} = 7.21$$
$$HPO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + PO_4^{3-}(aq) \quad K_{a_3} = 4.8 \times 10^{-13};\ pK_{a_3} = 12.32$$

۴. در مورد اهمیت محلول‌های بفری در طبابت معلومات بدهید؟

۵. معادله حالت تعادل را در سیستم بفری یک تیزاب ضعیف با نمک مربوطه آن را تحریر دارید؟

Refrences

1. Arun Bahal ;(2009), Essentials of physical chemistry, S.Chand , Ram Nagar, New Delhi, pp 1040.
2. Chand's.S, (2009) Inorganic Chemistry for B.Sc.I II& III Class, fourth ,Ed.S.Chand & Company LTd. New Delhi , pp 795.
3. John McMurry , Robert C.Fay ,Chemistry, Second Edition, prentice Hall ,Upper Saddle River, New Jersey,pp.1025.
4. Lee.J.D.(2006) Consise Inorganic Chemistry, Fifth Edition ,Blackwell Publishing Company , India ,pp. 1032.
5. Raimond Chang (2003), general Chemistry, the Essential concepts, third Edition, McGraw-hill Companies, Boston.
6. Sataya Prakash,G.D.Tuli, S.K.Basu, R.D. Madan (2009),Advanced Inorganic chemistry Volume I, S.Chand & Company LMD.,pp.1391
7. Ахметов (1976) Обшая И Неорганическая Химия М. Знание, стр.639.
8. Дикерсон Р., Г.Грей, Дж. Хейт (1982), Основные Законы Химии Т.1, Перевод с Английского , Издателство Мир, стр.620.
9. Рэмсден Э. Н (1989), Начала Современной Химии, Перевод с Английского, Ленинград Химия, стр.784ю

این کتاب به همکاری سخاوتمندانه مردم امریکا از طریق ادارهٔ انکشاف بین‌المللی ایالات متحده امریکا (USAID) تحت موافقتنامه اصلی شماره GHN-A-00-07-00002-00 و شرایط موافقتنامه همکاری شماره 306-A-00-11-00532-00 با علوم اداره برای صحت (MSH) ترتیب گردیده است. محتویات این کتاب مسؤولیت‌های علوم اداره برای صحت (MSH) بوده و نظریات USAID یا دولت ایالات متحدهٔ امریکا را منعکس نمی‌سازد.

در مورد پروژهٔ تقویت سیستم‌های فارمسی(SPS)

برنامهٔ تقویت سیستم‌های فارمسی (SPS) تلاش دارد تا ظرفیت کاری برای مدیریت مؤثر تمام جوانب سیستم‌ها و خدمات فارمسی را در کشورهای رو به انکشاف ارتقاً دهد. برنامهٔ تقویت سیستم‌های فارمسی (SPS) بالای بهبود اداره سکتور فارمسی، تقویت مدیریت دوایی و میکانیزم‌های مالی به شمول مسایل مقاومت در برابر ادویه ضد مایکروبی، افزایش دسترسی به دواها استفادهٔ معقول ادویه تمرکز دارد.

USAID
از طرف مردم امریکا

SPS
Strengthening
Pharmaceutical
Systems